

**UMWELT-MATERIALIEN  
NR. 172**

**Luft**

**Dioxin- und  
PAK-Emissionen  
der privaten  
Abfallverbrennung**



**BUWAL Bundesamt für Umwelt,  
Wald und Landschaft**



**UMWELT-MATERIALIEN  
NR. 172**

**Luft**

**Dioxin- und  
PAK-Emissionen  
der privaten  
Abfallverbrennung**

Literaturstudie und Situationsanalyse

**Herausgegeben vom Bundesamt  
für Umwelt, Wald und Landschaft  
BUWAL  
Bern, 2003**

**Herausgeber**

Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft (BUWAL)  
*Das BUWAL ist ein Amt des Eidg. Departements für  
Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation (UVEK)*

**Autor**

PD Dr. Thomas Nussbaumer  
Verenum  
8006 Zürich

**Bezug PDF**

<http://www.buwalshop.ch>  
(eine gedruckte Fassung ist nicht erhältlich)  
Code: UM-172-D

© BUWAL 2003

# Inhalt

---

	<b>Abstracts (E, D, F, I)</b> .....	<b>5</b>
	<b>Executive Summary (E)</b> .....	<b>6</b>
	<b>Vorwort</b> .....	<b>7</b>
	<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>9</b>
	<b>Résumé</b> .....	<b>13</b>
<b>1</b>	<b>Ausgangslage und Zielsetzung</b> .....	<b>17</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen und Begriffe</b> .....	<b>19</b>
2.1	Organische Schadstoffe aus der Verbrennung .....	19
2.2	Polychlorierte Dibenzo- <i>p</i> -dioxine und Dibenzofurane (PCDD/F) .....	20
2.3	Organische Verbindungen der Holzverbrennung .....	23
2.4	Bildung von PCDD/F in Verbrennungsanlagen .....	27
2.5	Memory-Effekte .....	35
<b>3</b>	<b>Dioxin- und PAK-Emissionen aus Verbrennungsprozessen</b> .....	<b>36</b>
3.1	Dioxine aus der Abfallverbrennung .....	36
3.2	Dioxine von Holz- und Altholzfeuerungen .....	37
3.3	Dioxine von Heizungen mit Holz, Öl und Gas .....	43
3.4	Emissionen der privaten Abfallverbrennung in Holzfeuerungen .....	45
3.5	Emissionen der privaten Abfallverbrennung im Freien und in Fässern .....	48
3.6	Messungen an einem Fass .....	51
3.7	Messungen an einem offenen Feuer .....	59
<b>4</b>	<b>Korrelationen zwischen Schadstoffen</b> .....	<b>61</b>
4.1	Kohlenmonoxid .....	61
4.2	Chlorierte aromatische Verbindungen .....	61
4.3	Chlorgehalt im Brennstoff .....	62
4.4	Asche- und Staubzusammensetzung .....	63
<b>5</b>	<b>Schlussfolgerungen</b> .....	<b>74</b>
5.1	Emissionen an PCDD/F und PAK .....	74
5.2	Basis für Hochrechnung der Emissionsfrachten .....	76
5.3	Korrelationen .....	77
5.4	Konsequenzen für Holzfeuerungen .....	81
<b>6</b>	<b>Literatur</b> .....	<b>83</b>



# Abstracts

- E** Private burning of municipal solid waste, urban waste wood and other wastes is a potential source of toxic emissions and residues. Beside heavy metals found in ash and flue gas, organic substances such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and polychlorinated dibenzofurans (PCDD/F) can be emitted in relevant concentrations. The aim of the present study is to evaluate emission factors of PCDD/F and PAH from private waste incineration under conditions in wood stoves and boilers, in barrels, and in open fires. The study gives a survey of recent investigations in Europe and the United States and discusses the correlations between the most relevant emission factors.
- Keywords:  
PCDD,  
PCDF,  
PAH,  
waste incineration,  
backyard burning
- D** Die private Verbrennung von Siedlungsabfällen, Altholz sowie weiteren Abfällen ist eine potentielle Quelle von toxischen Schadstoffen und Rückständen. Nebst Schwermetallen in Abgasen und Aschen können auch organische Verbindungen wie polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) und polychlorierte Dibenzo-*p*-Dioxine und Dibenzofurane (PCDD und PCDF) in relevanten Konzentrationen emittiert werden. Ziel der vorliegenden Studie ist die Erhebung von Emissionsfaktoren an PCDD/F und PAK aus der privaten Abfallverbrennung unter Bedingungen in handbeschickten Holzöfen und Holzkesseln, in Fässern und in offenen Feuern. Die Studie vermittelt einen Überblick über aktuelle Untersuchungen in Europa und den USA und diskutiert die Korrelationen zwischen den wichtigsten Schadstoffklassen.
- Stichwörter:  
PCDD,  
PCDF,  
PAK,  
Abfallverbrennung,  
Abfallverbrennung  
im Freien
- F** L'incinération d'ordures ménagères, de vieux bois et d'autres déchets par des particuliers constitue une source potentielle de polluants et de résidus toxiques. En effet, outre qu'elle produit des effluents gazeux et des cendres contenant des métaux lourds, elle peut provoquer des émissions importantes de composés organiques tels que les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les dibenzo-*p*-dioxines polychlorées (PCDD) et les dibenzofuranes polychlorés (PCDF). La présente étude a pour but de déterminer les facteurs d'émissions de PCDD/F et de HAP provoqués par l'incinération de déchets par des particuliers, dans certaines conditions, dans des poêles et chaudières à bois alimentées manuellement, dans des fûts ou des feux en plein air. Elle donne un aperçu des recherches menées actuellement en Europe et aux Etats-Unis et présente les corrélations entre les principales catégories de polluants.
- Mots-clés:  
PCDD/F,  
HAP,  
incinération des  
déchets,  
incinération  
sauvage des  
déchets
- I** L'incenerimento da parte dei privati di rifiuti urbani, legname usato e altri rifiuti costituisce una potenziale fonte di sostanze e residui tossici. Oltre ai metalli pesanti nei gas di scarico e nelle ceneri, le emissioni possono contenere anche concentrazioni rilevanti di idrocarburi policiclici aromatici (PAH), dibenzo-*p*-diossine policlorurate e dibenzofurani (PCDD e PCDF). Il presente studio si è posto l'obiettivo di determinare i fattori di emissione dei PCDD/F e dei PAH causati dall'incenerimento dei rifiuti da parte dei privati, esaminandone l'incenerimento, a determinate condizioni, in stufe e caldaie alimentate a legna, in botti e fuochi all'aperto. Lo studio fornisce una visione d'insieme delle ricerche attualmente in corso in Europa e negli Stati Uniti. Inoltre discute la correlazione fra le classi di sostanze più importanti.
- Parole chiave:  
PCDD/F, PAH,  
incenerimento dei  
rifiuti,  
incenerimento  
abusivo dei rifiuti

# Executive Summary

## Emissions of PCDD/F and PAH from Private Waste Incineration

Private burning of municipal solid waste (MSW), urban waste wood (UWW) and other wastes is a potential source of toxic emissions and residues. Beside heavy metals found in ash and flue gas, organic substances such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and polychlorinated dibenzofurans (PCDD/F) can be emitted in relevant concentrations.

The aim of the present study is to evaluate emission factors of PCDD/F and PAH from private waste incineration under conditions in wood stoves and boilers, in barrels, and in open fires. Furthermore, correlations between PCDD/F and other pollutants are evaluated to identify indicator compounds that are more feasible for monitoring purposes, since PCDD/F measurements are related to high cost, discontinuous sampling, and time delay between sampling and analysis.

The present study gives a survey of recent investigations in Europe and the United States on PCDD/F and PAH from private waste combustion. An investigation in a wood stove in Switzerland has revealed PCDD/F emissions of 114 ng TE/m<sup>3</sup> at 13 Vol.-% O<sub>2</sub> when operated as open fireplace with combustible household waste [Hasler et al. 1993]. Systematic investigations on PCDD/F from the combustion of mixtures of wood and waste in wood stoves and boilers have been performed in Germany [Launhardt et al. 1998]. The addition of 40% pulp and paper resulted in an increased PCDD/F level of 0.177 ng TE/m<sup>3</sup>, varnished wood resulted in 2.9 ng TE/m<sup>3</sup> and the addition of 2.9% to 6.5% of PVC revealed 6.4 ng TE/m<sup>3</sup> at 13 Vol.-% O<sub>2</sub>. In the United States, extensive measurements are reported from waste combustion in a barrel as used for backyard burning [Lemieux et al. 2003]. The standard waste with a chlorine content of 0.2% resulted in 4 to 24 ng TE/m<sup>3</sup> at 13 Vol.-% O<sub>2</sub>. The variation of the waste type resulted in a range from 0.3 to 1'060 ng TE/m<sup>3</sup>, hence a factor of more than 3'000. Also other investigations confirm, that PCDD/F emissions can cover a range of more than a factor of 10 even for theoretically identical conditions in one single plant. Hence it is concluded, that dioxin inventories are related to high uncertainties.

Correlations between PCDD/F and other compounds are often reported. The most reliable correlations with coefficients of 0.8 to 0.9 can be identified between PCDD/F and dedicated PAH species such as chlorinated benzenes, but also with PAH as sum factor. Furthermore, correlations to HCl, chlorine or carbon content of the fly ash, and many other compounds are presented which in some cases seem to prove reasonable accuracy. However, it is shown, that the correlation factors are valid for one single plant and application only and cannot be transferred to other applications. Even under similar conditions, PCDD/F emissions can vary by more than a factor of 10 and in some cases up to a factor of 100 for identical concentrations of an indicator compound. Due to this finding and due to the different mechanisms of formation and destruction of PCDD/F and other species, it is regarded as impossible to evaluate an indicator which enables a safe and reliable estimation of the PCDD/F emission.

In addition to emission factors and correlations, the formation mechanisms and influence parameters for PCDD/F are identified and described. Among others, the memory effect caused by depositions is supposed to be important for both, small scale wood burning appliances and large scale biomass plants. If waste or contaminated wood fuel is burnt in a combustion plant once, depositions in the boiler and up-stream equipment can lead to highly elevated PCDD/F emissions during a long period of time (i.e. several weeks or months) even if the plant is operated with uncontaminated biomass fuel. Furthermore, the investigations in the barrel as well as in stoves show, that the glowing phase at low combustion temperatures can result in extremely high PCDD/F emissions. Hence it is concluded, that continuous operation at high temperature is essential for biomass plants to avoid high PCDD/F emissions.

The investigations also indicate, that the burnout quality of the fly ash and solid residues strongly influences the potential PCDD/F emissions. Hence it is recommended that development and regulations for biomass combustion plants should take into account not only the burnout quality of the gases (e.g. indicated by the CO content), but also the burnout quality of the solid residue and fly ash as additional target value.

# Vorwort

Das Verbrennen von Abfällen in kleinen Öfen, Cheminées, Holzkesseln sowie im Freien ist in der Schweiz gemäss Luftreinhalte-Verordnung (LRV) verboten. Trotzdem werden rund 1 Prozent der brennbaren Abfälle auf diese Weise entsorgt. Praktiziert wird die illegale Verbrennung besonders in ländlichen Gebieten, und zwar mehr oder weniger unabhängig davon, ob die Kehrrichtentsorgung mit oder ohne Sackgebühr erfolgt.

Daraus lässt sich abschätzen, dass in der Schweiz jährlich etwa 30'000 Tonnen Abfälle illegal verbrannt werden. Diese Menge ist äusserst bedenklich, können doch bei der privaten, illegalen Verbrennung hohe Konzentrationen an toxischen Verbindungen in die Umwelt entweichen. Dies trifft sowohl für die Abgase wie für unsachgemäss entsorgte Aschen zu.

Der vorliegende Bericht soll dazu dienen, die durch die private, illegale Abfallverbrennung verursachte Umweltbelastung besser abzuschätzen. Im Vordergrund steht die Belastung durch toxische organische Verbindungen wie polychlorierte Dibenzo-*p*-Dioxine (PCDD), polychlorierte Dibenzofurane (PCDF) und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK). Untersucht wurde das Verbrennen in handbeschickten Holzöfen, in Holzkesseln sowie in Fässern und in offenen Feuern im Freien. Mit den ermittelten Emissionsfaktoren lassen sich die nationalen Emissionsinventare für Luftschadstoffe im Bereich der privaten Abfallverbrennung auf den aktuellen Stand bringen.

Bundesamt für Umwelt,  
Wald und Landschaft

*Gerhard Leutert*  
*Chef der Abteilung Lufteinhaltung*  
*und NIS*



# Zusammenfassung

Die private Abfallverbrennung ist in der Schweiz verboten. Dennoch werden relevante Mengen an brennbaren Abfällen illegal verbrannt, wozu vor allem handbeschickte Holzfeuerungen, offene Feuer sowie einfache Einrichtungen wie leere Fässer zum Einsatz kommen. Bei der unkontrollierten Verbrennung können hohe Konzentrationen an teilweise toxischen organischen Verbindungen emittiert werden. Wichtige Vertreter sind die polychlorierten Dibenzo-*p*-Dioxine und die polychlorierten Dibenzofurane (PCDD und PCDF), sowie die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK). Daneben enthalten Abgas und Aschen hohe Konzentrationen an umweltrelevanten Schwermetallen. Sowohl die Abgase als auch die Aschen stellen somit für die direkte Umgebung der privaten Abfallverbrennungsstätten als auch für die weitere Umwelt eine erhebliche Belastung dar.

Während die Schwermetallfrachten in Abgasen und Aschen durch eine Bilanzierung mit Transferkoeffizienten abgeschätzt werden können, ist eine entsprechende Abschätzung der organischen Schadstoffe nicht möglich, da diese in viel ausgeprägterem Mass von den Verbrennungsbedingungen sowie von vor- und nachgelagerten Prozessen abhängig sind. Zur Beurteilung der Relevanz einzelner Schadstoffquellen und der Erhebung von Schadstoffinventaren für PCDD/F und PAK ist deshalb eine Abschätzung typischer Emissionswerte auf Grund von Messungen erforderlich. Die vorliegende Literaturstudie gibt dazu eine Gegenüberstellung der Emissionen an PCDD/F und PAK aus der privaten Abfallverbrennung. Im weiteren werden die wichtigsten Einflussfaktoren beschrieben und Korrelationen zwischen einzelnen Schadstoffgruppen diskutiert.

Als Basis für die Studie dienen einige Erhebungen an Kehrlichtverbrennungsanlagen (KVA) sowie zahlreiche Dioxinmessungen an Holzfeuerungen beim Einsatz mit naturbelassenem Holz, Restholz und Altholz. In Ergänzung dazu wurde in der Schweiz eine Messung mit Abfall in einem Holzofen durchgeführt [Hasler et al. 1993], die bisher für das BUWAL-Emissionsinventar [BUWAL 1995] als Referenz diente. In der Zwischenzeit sind diese Daten vor allem durch zwei umfangreiche, systematische Untersuchungen ergänzt worden. Zum einen wurden in Deutschland von der TU München handbeschickte Holzfeuerungen unter Zumischung von Abfall betrieben und ausgemessen [Launhardt et al. 1998]. Zum anderen wurden in den USA von der EPA, wo die private Abfallverbrennung in einigen Staaten erlaubt ist, umfassende Versuche zur Abfallverbrennung in einem Fass durchgeführt [Lemieux 1997 und Lemieux et al. 2003]. Die Messungen der EPA beschränken sich auf die alleinige Abfallverbrennung (also keine Mischverbrennung), während bei den Messungen der TU München Abfall nur in kleinen Mengen zugegeben wurde. Zum Verhalten eines offenen Feuers liegt eine Einzeluntersuchung an einem Waldfeuer vor, das mit feuchtem Holz mit und ohne Zugabe eines Autoreifens betrieben wurde [Bührer und Hofer 2000]. Die Daten dieser Untersuchungen werden im vorliegenden Bericht zusammengestellt und diskutiert.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass der für das BUWAL bis anhin verwendete Anhaltswert von 114 ng TE/Nm<sup>3</sup> bei 13 Vol.-% O<sub>2</sub> als typischer Wert für die private Abfallverbrennung tendenziell hoch ist, was bereits bei der damaligen Erhebung vermutet wurde. Gleichzeitig zeigt die Bandbreite der Fassverbrennung aber auch auf, dass unter günstigen Bedingungen zur Bildung von PCDD/F

noch wesentlich höhere Emissionswerte möglich sind. Die neu vorliegenden Daten können als Basis dienen, um in künftigen Dioxininventaren den bis anhin meist nicht erfassten Beitrag der illegalen Abfallverbrennung abzuschätzen. Allerdings ist dabei zu beachten, dass eine Abschätzung der PCDD/F-Emissionen aus folgenden Gründen mit grossen Unsicherheiten verbunden ist:

- Die Datenmatrix umfasst nicht alle Praktiken der illegalen Abfallverbrennung.
- PCDD/F-Emissionen können bei ähnlichen Bedingungen eine Bandbreite um mehr als eine Zehnerpotenz und bei Veränderung der Verbrennungsbedingungen oder der Abfallzusammensetzung um über drei bis vier Zehnerpotenzen aufweisen.
- Bei einer lediglich temporären Zugabe von Abfall in Feuerungsanlagen kann der Memory-Effekt als Folge von Ablagerungen auch bei anschliessendem Einsatz von naturbelassenem Holz zu erhöhten PCDD/F-Emissionen führen.
- Die Mischung von Abfall mit Holzbrennstoffen kann unter gewissen Umständen die PCDD/F-Fracht im Vergleich zur je separaten Verbrennung beider Brennstoffe erhöhen.
- Die Messungen von Lemieux zeigen, dass im Fass der an die Hauptverbrennungsphase anschliessende Ausbrand oder Glimmbrand den überwiegenden Teil der Dioxinfracht verursacht. Da dies bis anhin kaum beachtet wurde, werden vermutlich auch andere Herde für Glimmbrände wie brennende Abfallhalden oder Deponien als Dioxinquellen bis anhin weit unterschätzt.
- Die Untersuchung von Launhardt weist darauf hin, dass auch in Holzfeuerungen im Anlagenstillstand eine verstärkte Bildung von PCDD/F auftreten kann.

Eine Hochrechnung der Gesamtfracht an Dioxinen aus der illegalen Abfallverbrennung führt zu einer noch grösseren Unsicherheit als Folge der zusätzlichen Unsicherheit bezüglich Mengen und Arten der Abfallverbrennung. Da die illegale Abfallverbrennung jedoch eine erhebliche Dioxinquelle sein kann, ist davon auszugehen, dass Dioxininventare grundsätzlich mit sehr hohen Ungenauigkeiten behaftet sind.

Aus der potenziell erhöhten Schadstoffbildung der Glimmphase und des Auskühlens sollten in Zukunft Konsequenzen für die Auslegung und den Betrieb von Verbrennungsanlagen abgeleitet werden. So ist davon auszugehen, dass ein Chargenbetrieb oder ein nicht stationärer Betrieb vermutlich zu wesentlich höheren Emissionen an PCDD/F als ein kontinuierlicher, stationärer Betrieb führen kann. Dies gilt für handbeschickte Feuerungen ebenso wie für automatische Feuerungen im Ein-/Aus-Betrieb und unter Umständen sogar in noch verstärktem Mass für einen Betrieb mit Glutbettunterhalt. Da dazu keine Daten vorliegen, wären als Entscheidungsbasis für die Förderung zukünftiger Anlagen und Technologien entsprechende Untersuchungen notwendig. Ergänzend dazu sollten technische Massnahmen entwickelt und eingeführt werden, die einen bezüglich PCDD/F ungünstigen Betrieb verhindern. Für weitere Entwicklungen und Massnahmen zur Anlagenoptimierung ist dabei besonders zu beachten, dass Feuerung und Betrieb nicht wie bis anhin hauptsächlich bezüglich Gasausbrand, sondern zusätzlich bezüglich Feststoffausbrand von Asche und Staub optimiert werden sollten. Als Basis dazu sollte zur Beurteilung von Anlagen in verstärktem Mass auch die Ausbrandqualität des Feststoffs erfasst werden, wozu gleichzeitig geeignete Verfahren entwickelt oder soweit vorhanden festgelegt werden sollten.

Bezüglich Korrelation zwischen einzelnen Schadstoffgruppen können einige grundsätzliche Abhängigkeiten aufgezeigt werden. Als wichtigster Parameter für die PCDD/F-Emissionen gilt der Chlorgehalt im Brennstoff und in untergeordnetem Mass auch der Kupfergehalt. Im weiteren gelten Betriebsparameter wie die Temperatur, die Ausbrandqualität insbesondere der Stäube als wichtige Einflussgrößen, und – in untergeordnetem Mass – auch der Sauerstoffgehalt. Als Korrelationen zwischen PCDD/F und anderen gasförmigen Schadstoffen stehen die Konzentrationen an HCl, chlorierten Benzolen und Phenolen, PAK und CO im Vordergrund. Obwohl für eine Anlage und einen Brennstofftyp klare Trends zu anderen Schadstoffen erkennbar sind (zum Beispiel zwischen PCDD/F und dem Gehalt an chlorierten Benzolen), bewirkt die grosse Zahl von Einflussgrößen, die in unterschiedlicher Art und während unterschiedlichen Zeitphasen die Bildung und Zerstörung von PCDD/F beeinflussen, dass keine zuverlässige quantitative Abschätzung der PCDD/F aufgrund einzelner anderer Schadstoffe möglich ist. Während eine verwertbare Aussage allein aufgrund von nicht-chlorierten Schadstoffen wie CO und PAK grundsätzlich unmöglich ist, zeigen selbst die Korrelationen zu chlorierten Vorläufersubstanzen wie zum Beispiel chlorierten Benzolen oder Phenolen eine Variationsbreite der Abhängigkeit um mindestens eine bis zwei Zehnerpotenzen. Damit wird auch die Bestimmung chlorierter Substanzen allein als unzureichende Basis zur Abschätzung der PCDD/F-Emissionen beurteilt.



# Résumé

En Suisse, l'incinération de déchets par des particuliers est interdite. D'importantes quantités de déchets combustibles sont toutefois incinérées, principalement dans des chaudières à bois alimentées manuellement, des feux en plein air et des installations simples telles que des fûts vides. Ces incinérations non contrôlées peuvent provoquer d'importantes émissions de composés organiques, parfois toxiques, et en particulier de dibenzo-p-dioxines polychlorées (PCDD), de dibenzofuranes polychlorés (PCDF) et d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). En outre, les effluents gazeux et les cendres contiennent de fortes concentrations de métaux lourds dont l'impact sur l'environnement n'est pas négligeable. Ces effluents gazeux et ces cendres polluent donc considérablement les abords immédiats des lieux d'incinération ainsi que l'environnement plus large.

S'il est possible d'évaluer les quantités de métaux lourds présentes dans les effluents gazeux et les cendres en établissant un bilan à l'aide de coefficients de transfert, cela est impossible pour les polluants organiques qui dépendent bien davantage des conditions d'incinération et de processus intervenant avant et après l'incinération proprement dite. Pour évaluer l'ampleur des différentes sources de polluants et élaborer des inventaires de polluants pour les PCDD/F et les HAP, il est donc nécessaire d'estimer les valeurs standard des émissions sur la base de mesures. La présente étude bibliographique propose une comparaison des émissions de PCDD/F et de HAP dues à l'incinération de déchets par des particuliers. Elle décrit par ailleurs les principaux facteurs d'influence et les corrélations entre les différentes catégories de polluants.

L'étude a été réalisée sur la base de campagnes de mesures effectuées dans des usines d'incinération des ordures ménagères (UIOM) ainsi que de nombreuses mesures de dioxines réalisées sur des chaudières alimentées au bois naturel, résidus de bois et vieux bois. En outre, une mesure a été réalisée en Suisse sur un poêle à bois alimenté avec des déchets [Hasler et al. 1993]; cette mesure a servi de référence pour l'inventaire des émissions de l'OFEFP [OFEFP 1995]. Entre-temps, ces données ont été complétées, en particulier par deux études détaillées et systématiques. D'une part, l'université technique de Munich, en Allemagne, a mesuré les émissions d'une chaudière à bois alimentée manuellement avec un mélange de déchets et de bois [Launhardt et al. 1998]. D'autre part, l'Agence américaine de la protection de l'environnement (EPA) a réalisé des essais complets d'incinération de déchets dans un fût, puisque l'incinération de déchets par des particuliers est autorisée dans certains Etats de ce pays [Lemieux 1997 et Lemieux et al. 2003]. Les mesures de l'EPA ne concernent que des déchets (pas de mélanges avec du bois) et celles de l'université de Munich ont été réalisées avec de petites quantités de déchets ajoutées à du bois. Le comportement d'un feu en plein air n'a été étudié qu'une seule fois, sur un feu en forêt alimenté avec du bois humide, avant et après l'adjonction d'un pneu [Bührer et Hofer 2000]. Les résultats de toutes ces études sont présentés et discutés dans le présent rapport.

De manière générale, on constate que la valeur utilisée jusqu'à présent par l'OFEFP pour l'incinération de déchets par des particuliers, soit **114 ng TE/Nm<sup>3</sup> pour 13 volumes pour cent d'O<sub>2</sub>**, est plutôt élevée, comme on le supposait déjà lors de la réalisation de l'inventaire de 1995. Néanmoins,

la marge de fluctuation des incinérations en fût indique que, dans certaines conditions, les émissions de PCDD/F peuvent être nettement plus élevées. Ces nouvelles données peuvent servir de base pour évaluer dans les prochains inventaires des dioxines la contribution de l'incinération illégale de déchets – rarement incluse jusqu'à présent. Il faut toutefois noter que les émissions de PCDD/F ne peuvent être estimées qu'avec une grande incertitude, pour les raisons suivantes:

- La matrice des données ne comprend pas toutes les pratiques d'incinération illégale de déchets.
- Dans des conditions identiques, les émissions de PCDD/F peuvent être varier d'un ordre de grandeur et, si les conditions de combustion ou la composition des déchets changent, elles peuvent varier de 3 à quatre ordres de grandeur.
- Lorsqu'une installation de combustion n'est alimentée que temporairement avec des déchets, elle peut produire des émissions de PCDD/F plus élevées même par la suite, lorsqu'elle est alimentée avec du bois à l'état naturel, en raison de l'effet mémoire dû aux dépôts.
- Le mélange de déchets et de bois naturel peut, dans certaines circonstances, provoquer plus d'émissions de PCDD/F que l'incinération séparée de chacun des combustibles.
- Les mesures de Lemieux montrent que les dioxines sont surtout produites lors de la phase terminale (sans flamme) de la combustion. Etant donné que ce fait n'a pour l'instant pas été vraiment pris en considération, il est possible que d'autres foyers sans flammes – comme ceux situés sur des tas de déchets ou des décharges – aient été largement sous-estimés en tant que sources de dioxines.
- Les recherches de Launhardt indiquent que des PCDD/F peuvent aussi être produits en grandes concentrations dans des foyers à bois à l'arrêt. Cette information est importante pour les extrapolations et les développements futures, car les phases d'exploitations non-stationnaires (arrêts, démarrages) des incinérateurs ne sont généralement pas prises en compte.

Une extrapolation de la quantité totale de dioxines produites par l'incinération illégale de déchets est encore plus imprécise, en raison de l'incertitude supplémentaire liée aux quantités et aux types de déchets incinérés. Etant donné que l'incinération illégale de déchets peut être une source importante de dioxines, il faut considérer que les inventaires des dioxines sont très imprécis.

L'augmentation potentielle des émissions de polluants lors de la phase terminale de la combustion et du refroidissement devrait entraîner des modifications dans la conception et l'exploitation des incinérateurs. Il faut notamment considérer qu'une alimentation par charge ou une exploitation non-stationnaire peuvent provoquer nettement plus d'émissions de PCDD/F qu'une exploitation stationnaire. Cela s'applique aux installations de combustion alimentées manuellement et aux chauffages à déclenchement automatiques et encore davantage, dans certaines cas, aux installations fonctionnant avec un lit de braises. Etant donné qu'il n'existe pas de données à ce sujet, il faudrait procéder aux recherches nécessaires pour disposer d'une base décisionnelle pour la promotion de nouvelles installations et de nouvelles technologies. Il faudrait en outre élaborer et introduire des mesures techniques visant à éviter une exploitation émettant beaucoup de PCDD/F. Pour améliorer encore les installations, il convient de noter que les améliorations ne doivent pas concerner uniquement la

combustion des gaz, mais aussi la combustion des cendres et de la poussière. Pour ce faire, il faudrait inclure plus souvent la qualité de la combustion des matières solides dans l'évaluation des installations. Les méthodes d'évaluation correspondantes devraient être clairement spécifiées ou développées si elles n'existent pas encore.

En ce qui concerne la corrélation entre les différentes catégories de polluants, il est possible de dégager quelques grands principes. Les émissions de PCDD/F dépendent essentiellement de la teneur en chlore du combustible et, dans une moindre mesure, de sa teneur en cuivre. Les paramètres d'exploitation sont également importants (température, qualité de la combustion, en particulier des poussières), de même que, dans une moindre mesure, la teneur en oxygène. D'autres polluants gazeux montrent une corrélation avec les PCDD/F, notamment l'acide chlorhydrique, les benzènes et phénols chlorés, les HAP et le CO. Bien qu'il soit possible, pour chaque installation et chaque type de combustible, de dégager des tendances précises par rapport à d'autres polluants (p. ex. le rapport entre les PCDD/F et la teneur en benzènes chlorés), on ne peut pas évaluer avec certitude les quantités de PCDD/F émises en fonction de chacun des autres polluants, étant donné que les facteurs influençant la formation et la dégradation de PCDD/F sont nombreux et n'interviennent pas tous en même temps. S'il est impossible d'évaluer précisément l'effet des polluants non chlorés (CO et HAP, p. ex.), les corrélations avec les précurseurs chlorés (benzènes et phénols chlorés, p. ex.) peuvent varier considérablement (de un à deux ordres de grandeurs). Il ne suffit donc pas non plus de déterminer la quantité de substances chlorées pour estimer les émissions de PCDD/F.



# 1 Ausgangslage und Zielsetzung

Siedlungsabfälle müssen in Kehrrechtverbrennungsanlagen (KVA) verbrannt werden, die strenge Emissionsgrenzwerte gemäss Luftreinhalte-Verordnung (LRV) einhalten müssen. Dazu sind eine annähernd vollständige Verbrennung bei hoher Temperatur und ausreichender Verweilzeit sowie eine effiziente Abgasreinigung zur Abscheidung von Feinstäuben und Schadgasen erforderlich. Im weiteren ist in der Technischen Verordnung über Abfälle (TVA) die kontrollierte Verwertung oder Endlagerung der Rückstände geregelt. Trotz dieser Vorschriften wird ein gewisser Anteil der im Haushalt anfallenden Siedlungsabfälle illegal verbrannt. Für die Verbrennung kommen offene Feuer, Grillstellen und leere Fässer im Freien zum Einsatz. Daneben wird ein Teil des Abfalls illegal in Holzfeuerungen verbrannt oder mitverbrannt, wozu im häuslichen Bereich vorwiegend handbeschickte Holzöfen und Holzkessel zum Einsatz kommen.

Die unerlaubte private Abfallverbrennung kann zu einer erhöhten Luftbelastung führen. Es ist davon auszugehen, dass vor allem die Emission an organischen Schadstoffen und Schwermetallen relevant ist, weil die Verbrennung unvollständig und keine Abgasreinigung vorhanden ist. Daneben kann die Verwendung der Asche im Garten zu einer Anreicherung von Schadstoffen im Boden und in Nahrungsmitteln führen.

Um die Bedeutung der illegalen Verbrennung in Holzfeuerungen abzuschätzen, wurden in den vergangenen Jahren Erhebungen zum Betrieb von Holzfeuerungen und zum Anfall der Holzaschen im häuslichen Bereich durchgeführt. Als Hilfsmittel zur Kontrolle der Aschequalität und zum Nachweis der illegalen Abfallverbrennung wurde auch ein Ascheschnelltest entwickelt, der rasch und kostengünstig eingesetzt werden kann [Noger 2001]. Zwei aktuelle Erhebungen in der Praxis zeigen alarmierende Resultate. So mussten bei einer visuellen Kontrolle der Brennstoffe und Aschen von 161 Holzfeuerungen 58% der Anlagen beanstandet werden [AWEL 2001], während bei einer Stichprobenkontrolle von 100 Holzaschen gar 64% die Anforderungen nicht erfüllten [AfU AR 2000]. Vergleichbare Erhebungen zur Verbrennung im Freien sind dagegen nicht bekannt. Für den Vollzug wäre dies im Vergleich zu Holzfeuerungen mit der Erschwernis verbunden, dass offene Feuer keiner vergleichbaren Kontrolle wie Feuerungsanlagen unterstehen. Eine Ausnahme bilden dabei lediglich generelle Verbote von Feuern, wie etwa das Verbot von Gartenfeuern im Kanton Tessin, das jedoch vor allem wegen des Waldbrandrisikos eingeführt wurde.

Die Erhebungen an Holzfeuerungen deuten darauf hin, dass die private Abfallverbrennung in den vergangenen Jahren trotz zahlreicher Informationskampagnen nicht verhindert werden konnte. Da die Einführung der Sackgebühr für Haushaltabfälle den finanziellen Anreiz zur unerlaubten Entsorgung verstärkt, ist der Anteil des privat verbrannten Abfalls möglicherweise sogar angestiegen. Es ist deshalb davon auszugehen, dass der illegal verbrannte Abfall nicht vernachlässigbar ist und die private Abfallverbrennung für einzelne Schadstoffkomponenten erheblich zu den Gesamtemissionen beitragen kann. Ein relevanter Anteil wird in erster Linie für polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) sowie für polychlorierte Dibenzo-*p*-Dioxine und polychlorierte Dibenzofurane (PCDD/F) vermutet. In zweiter Linie ist auch bei den Schwermetallfrachten zumindest lokal ein massgeblicher Beitrag möglich. Zur Abschätzung der Relevanz der illegalen privaten Abfallverbrennung auf die Luftreinhaltung ist die Kenntnis folgender Daten erforderlich:

- Menge und – soweit möglich – Art und Zusammensetzung des illegal verbrannten Abfalls
- Art der Verbrennung
- Spezifische Emissionen vor allem organischer Schadstoffe der praktizierten Verbrennungsarten.

Wie eine aktuelle Zusammenstellung der globalen Dioxininventare zeigt, werden in vielen Inventaren lediglich die industriellen Quellen betrachtet, weil diese einfacher zu erfassen und leichter zu quantifizieren sind [Fiedler 2001]. Das Verbrennen von Abfällen im Freien und in Fässern (Backyard burning) sowie die Emissionen aus brennenden Deponien werden dagegen meist nicht erfasst.

Ziel der vorliegenden Studie ist deshalb eine Zusammenstellung der spezifischen Emissionen der privaten Abfallverbrennung, insbesondere der Verbrennung von Abfall allein sowie in Mischung mit Holz in offenen Feuern, Fässern und zum in handbeschickten Holzfeuerungen. Eine Erhebung der Abfallmengen ist dagegen nicht Teil der Studie.

Als Abfall steht Siedlungsabfall aus Haushalten (Hausmüll) im Vordergrund. Nebst der alleinigen Verbrennung von Abfall sollen auch die Verbrennung von Gemischen aus Holz und Abfall einbezogen werden. Den Schwerpunkt bildet die Emission folgender organischer Schadstoffe, die als umweltrelevant gelten und von denen bei der unerlaubten Verbrennung erhöhte Emissionen vermutet werden:

- Polychlorierte Dibenzo-*p*-dioxine (PCDD) und polychlorierte Dibenzofurane (PCDF), zusammengefasst PCDD/F
- zyklische und aromatische Kohlenwasserstoffe
- polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK).

Daneben wird eine erhöhte Emission an Feinstaub und Schwermetallen vermutet, was jedoch in der vorliegenden Studie nicht als Schwerpunkt behandelt wird. Aufgrund der verschiedenen Bildungswege von PCDD/F und PAK ist für die Beurteilung dieser Schadstoffkomponenten der Bezug von Messdaten erforderlich. Die Emission von Schwermetallen kann dagegen bei Kenntnis der Abfallzusammensetzung anhand von Transferkoeffizienten zumindest in der Grössenordnung abgeschätzt werden. Die Emission von Stickoxiden wird in der vorliegenden Studie nicht berücksichtigt, da sie aufgrund der Bildungsmechanismen abgeschätzt werden kann (die Stickoxide bei der offenen Verbrennung sind in der gleichen Grössenordnung wie in einer Verbrennungsanlage ohne Stickoxidminderung) und für die Gesamtbelastung der Schweiz nicht relevant ist. Bei Kohlenmonoxid (CO) und gasförmigen Kohlenwasserstoffen (KW) ist mit erheblich höheren Emissionen als in Feuerungen und Kehrlichtverbrennungsanlagen zu rechnen. Aufgrund der geringeren Umweltrelevanz im Vergleich zu PCDD/F und PAK werden CO und KW jedoch nur in zweiter Priorität berücksichtigt.

Zur Abschätzung der Grössenordnung der Dioxinmissionen bei der privaten Abfallverbrennung wurde in der Schweiz vor einigen Jahren eine ausgewählte Messung mit Abfall bei der Verbrennung in einem Holzofen durchgeführt [Hasler et al. 1993]. Zudem liegen Vergleichsmessungen mit verschiedenen Holzbrennstoffen sowie mit Altholz vor. Obwohl einzelne Messungen zu Dioxinen vorliegen, ist unsicher, ob diese Daten verallgemeinerbar sind und ob allenfalls verwertbare Abhängigkeiten zwischen Dioxinen und anderen organischen Schadstoffen bestehen. Aus diesem Grund sollen auch neuere Dioxinmessungen aus der Literatur und ergänzende Angaben zu anderen organischen Schadstoffen zusammengestellt werden.

## 2 Grundlagen und Begriffe

### 2.1 Organische Schadstoffe aus der Verbrennung

Im Zusammenhang mit der privaten Verbrennung von Abfall sind vor allem folgende Substanzklassen organischer und hetero-organischer Verbindungen von Bedeutung:

- Aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Benzol ( $C_6H_6$ ) und Toluol ( $C_7H_8$ ).
- Aromatische Verbindungen (hetero-aromatische Kohlenwasserstoffe), z.B.:
  - Phenol ( $C_6H_5OH$ )
  - mono- und polychlorierte Benzole (PCBz)  
also Monochlorbenzol  $C_6H_5Cl$ , Di- bis Hexachlorbenzol  $C_6H_{4...0}Cl_{2...6}$
  - polychlorierte Phenole (PCPh)
  - polychlorierte Biphenyle (PCB).
- Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (**PAK**, bzw. Polycyclic aromatic hydrocarbons PAH), z.B. die 2-Ring-Verbindung Naphthalin ( $C_{10}H_8$ ), die im Teer der Holzpyrolyse enthalten ist sowie die 5-Ring-Verbindung Benzo[a]pyren BaP ( $C_{20}H_{12}$ ), die als kanzerogen gilt und im Abgas der Holzverbrennung auftreten kann. Die Angabe von PAK entspricht einem Summenwert. Im vorliegenden Bericht erfolgt die Angabe als Summe von 19 Einzelverbindungen nach EPA 610.
- Polyzyklische aromatische Verbindungen (Polycyclic aromatic compounds **PAC**). PAC enthalten nebst C und H mindestens ein weiteres Element wie z.B. O, N oder Cl und werden entsprechend auch als oxidierte, nitrierte oder chlorierte PAK bezeichnet.
- PAK und PAC bilden zusammen die polyzyklische aromatische Gesamtfracht (Polycyclic organic matter **POM**).

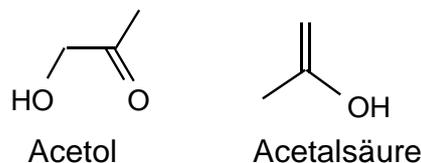


Bild 2.1 Beispiele von primären Teeren, d.h. primären Pyrolyseprodukten: Acetol und Acetalsäure.

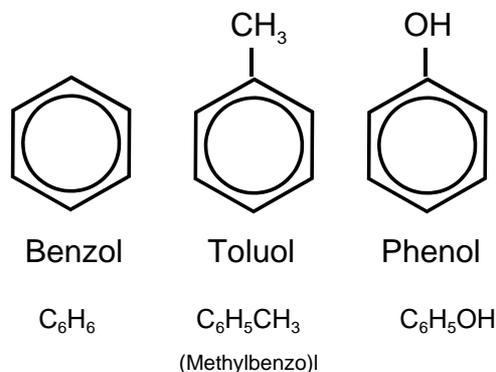


Bild 2.2 Beispiele von sekundären Teeren: Benzol, Toluol und Phenol als mengenmässig wichtige aromatische Verbindungen in Verbrennungsabgasen und im Pyrolyseteer.

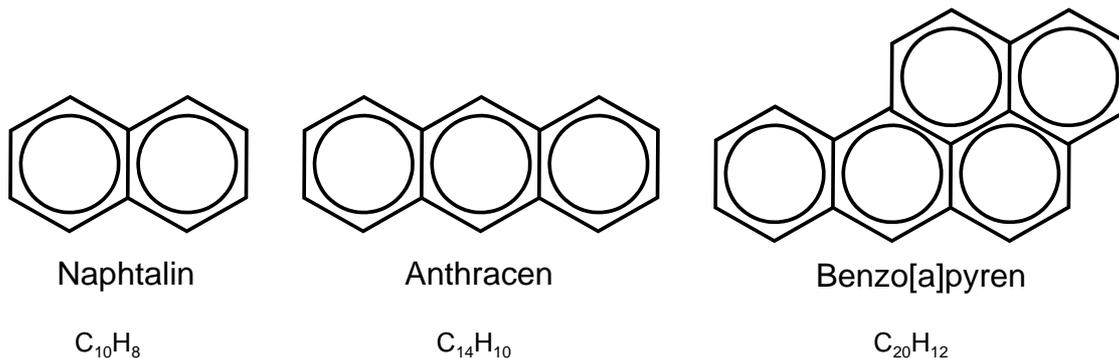


Bild 2.3 Beispiele von tertiären Teeren: Struktur wichtiger polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe: Naphthalin (mengenmässig wichtiger Bestandteil von Pyrolyseteer), Anthracen und Benzo[a]pyren (BaP) (wichtige kanzerogene polyzyklische aromatische Verbindung in Abgas und Teer).

## 2.2 Polychlorierte Dibenzo-*p*-dioxine und Dibenzofurane (PCDD/F)

Eine spezielle Gruppe der oxidierten PAK bilden die **Dibenzodioxine** und **Dibenzofurane**, die aus zwei Benzolringen bestehen, welche mit zwei bzw. einem O-Atom als aromatische Ether verbunden sind (Bild 2.4). Mit Chlor substituierte Dioxine und Furane werden als polychlorierte Dibenzo-*p*-dioxine (**PCDD**) und polychlorierte Dibenzofurane (**PCDF**), zusammengefasst PCDD/F, bezeichnet. Im Titel und im Textteil des vorliegenden Berichts wird der Begriff „Dioxin“ teilweise auch stellvertretend für PCDD/F verwendet.

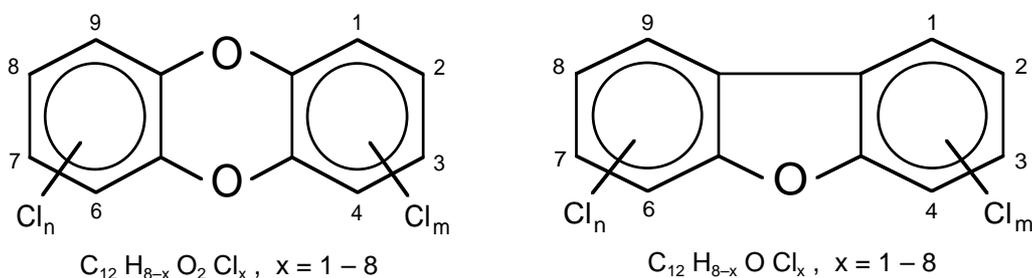


Bild 2.4 Polychlorierte Dibenzo-*p*-dioxine (PCDD, links) und polychlorierte Dibenzofurane (PCDF, rechts).

Es existieren 75 Dioxin- und 135 Furan-Kongenere mit unterschiedlichem Chlor-Substitutionsgrad, die in je 8 Homologengruppen (Kongenere mit gleicher Anzahl Chloratome) eingeteilt werden. Die Verbindungen innerhalb einer homologen Gruppe werden als Isomere bezeichnet. Von den insgesamt 210 aromatischen Verbindungen gelten die 2,3,7,8-substituierten als toxikologisch relevant und sie führen zu erhöhter Tumorbildung in Tierversuchen. Die 2,3,7,8-substituierten Verbindungen umfassen sieben PCDD und zehn PCDF. Für den Menschen liegen Erfahrungen von industriellen Unglücksfällen und Vergiftungen sowie durch den Einsatz des Kampfgases Agent Orange vor. Aufgrund von Versuchen mit Einzelisomeren an Ratten wurde die Wirkung erfasst und die relative Toxizität der 17 **2,3,7,8-substituierten Isomere** in Form des Summenfaktors TCDD Equivalency Factor (TEF, Toxizitätsäquivalenzfaktor) oder ausgedrückt als **International Toxicity Equivalent I-TEQ**, zusammengefasst. Für das 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-*p*-Dioxin (2,3,7,8-TCDD, Seveso-Dioxin), welches die höchste Toxizität aufweist, ist als Basis ein Wert von 1 festgelegt. Für die weiteren Verbindungen

existieren allerdings unterschiedliche Bewertungen des Toxizitätsäquivalenzfaktors, z.B. nach Nato-CCMS oder nach BGA. Üblicherweise erfolgt die Angabe nach **Nato-CCMS**, wofür zudem meist die Abkürzung **TE** verwendet wird. Ausser wenn etwas anderes angegeben ist, gilt dies auch im vorliegenden Bericht.

Nebst chlorierten Dioxinen und Furanen existieren auch bromierte sowie gemischt bromiert/chlorierte Abkömmlinge (PXDD und PXDF), und zwar insgesamt 210 bromierte und 5'020 gemischt halogenierte Isomere. Die Dioxinbelastung für den Menschen erfolgt in erster Linie (d.h. zu mindestens über 80 %) über die Aufnahme von vorwiegend tierischen Nahrungsmitteln wie Fleisch, Fisch, Eier, Milch und Milchprodukten.

Dioxine und Furane gelten hauptsächlich als anthropogen verursacht. Die wichtigsten Quellen sind Verbrennungsprozesse, darunter die Abfallverbrennung, sowie die metallverarbeitende Industrie. Die PCDD/F-Emissionen der Kehrichtverbrennungsanlagen wurden in den vergangenen zwanzig Jahren durch Anlagenoptimierung und weitergehende Abgasreinigung drastisch vermindert. In der Schweiz wurden die Dioxinmissionen der kontrollierten Abfallentsorgung zwischen 1980 und 2000 von 365 g TE/a auf 16 g TE/a vermindert [BUWAL 1997], Bild 2.5. Da die Dioxinfracht aus den Haushalten im gleichen Zeitraum dagegen zugenommen hat, weisen die Haushalte auf Grund der Abschätzung des BUWAL heute höhere Dioxinmissionen auf als die Abfallentsorgung (Bild 2.5). Der Anteil der Haushalte ist von 4 % auf 40 % angestiegen. Diese Abschätzung beruht auf einer Annahme von 1 bis 2 Prozent unerlaubt verbrannten Abfalls (entsprechend rund 30'000 bis 60'000 Tonnen pro Jahr). Für die Dioxinfracht aus der privaten Abfallverbrennung ist dabei nebst der Abfallmenge die Abschätzung über die mittlere Dioxinkonzentration aus dieser Quelle entscheidend. In Bezug auf den Gesamt-Stofffluss von Dioxinen und Furanen ist zu beachten, dass zu den Frachten aus Produktion und Konsum noch erhebliche Unsicherheiten bestehen. So ist die Herkunft des Dioxineintrags in die Abfallentsorgung von maximal 260 g TE/a noch unklar [BUWAL 1999].

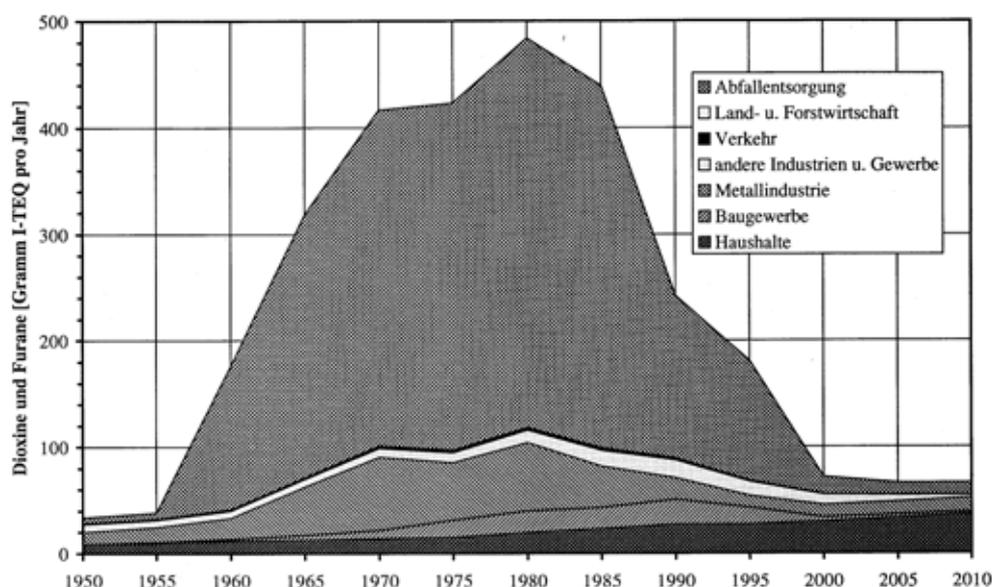


Bild 2.5 Dioxin- und Furan-Emissionen in der Schweiz von 1950 bis 2010 [BUWAL 1997]. Angabe als I-TEQ nach Nato-CCMS, im Text als TE abgekürzt.

Im EU-Raum (u.a. D, NL, B) sind für die Abfallverbrennung Emissionsgrenzwerte für PCDD/F vorgeschrieben, während in der Schweiz die Dioxinreduktion ohne entsprechende Grenzwerte umgesetzt wurde, unter anderem mit strengen Stickoxidgrenzwerten, deren Massnahmen auch zur Dioxinminderung beitragen können.

Bei Umgebungsbedingungen (25°C, 1013 mbar) liegen PCDD/F in reiner Form als farblose, kristalline Festkörper vor [Launhardt et al. 1998]. Die Schmelz- und Siedepunkte der einzelnen Kongonere nehmen mit zunehmendem Chlorierungsgrad zu. Bei Normaldruck weisen die einzelnen Kongonere Schmelzpunkte zwischen 103°C und 330°C sowie **Siedepunkte zwischen 315°C und 540°C** auf. Der Dampfdruck nimmt somit mit steigender Chlorierung ab, weshalb die höher chlorierten Verbindungen bevorzugt in adsorbierter Form an Partikel gebunden vorliegen. Aufgrund der niedrigen Dampfdrücke werden die PCDD/F den **schwerflüchtigen** Substanzen zugerechnet. Sofern nichts anderes vermerkt ist, wird in der vorliegenden Studie immer von der Gesamtfracht an PCDD/F ausgegangen, da auch in den meisten Untersuchungen keine Unterscheidung zwischen gasförmigen und partikulären PCDD/F vorgenommen, sondern nur die Gesamtmenge bestimmt wird.

Die Verteilung der PCDD/F in **Gasphase** und **partikuläre Form** (als Feststoff und an Partikel adsorbiert) ist allerdings entscheidend zur Beurteilung sowohl der Bildungsart als auch der Abscheidemöglichkeiten. Obwohl die Kenntnis der Verteilung sehr wichtig ist, liegen dazu nur wenig und oft unzuverlässige Aussagen vor. Dies ist zum einen darauf zurückzuführen, dass die Filter- und Lösungsmittelproben zur Verringerung des Analyseaufwands meist vereint werden. Zum andern erlaubt die Probenahme auch keine eindeutige Beurteilung des Aggregatzustandes, sondern lediglich eine Unterscheidung zwischen „im Filter abgeschieden“ (d.h. in der Regel im ersten Quarzwattfilter abgeschieden) und „filtergängig“ (d.h. nach dem Quarzwattfilter in Lösungsmittel und an nachgeschaltetem Planfilter abgeschieden).

Obwohl „filtergängig“ in der Regel mit „gasförmig“ gleichgesetzt wird, ist diese Zuordnung nicht vollständig korrekt. Zum einen können im Filter auch gasförmige PCDD/F durch Adsorption abgeschieden werden, wodurch der gasförmige Anteil unterschätzt wird. Zum andern können aber auch partikuläre PCDD/F das Quarzwattfilter passieren, wodurch der staubförmige Anteil und die Gesamtfracht unterschätzt werden. Unter der Annahme, dass der Effekt der Adsorption überwiegt, ist der Anteil gasförmiger PCDD/F grösser oder gleich dem filtergängigen. Bei der Beurteilung der Gesamtkonzentrationen und auch der Verteilung ist zudem zu beachten, dass in den meisten Untersuchungen die Wiederfindungsraten der einzelnen Isomere in der Probenahme und Analyse nicht bestimmt oder dokumentiert wurden. Launhardt führt jedoch aus, dass gerade bei den leichter flüchtigen PCDD/F zum Teil Wiederfindungsraten von lediglich 60% bis 70%, bei den schwerer flüchtigen dagegen über 90% erreicht wurden [Launhardt et al. 1998, Launhardt 2003]. Dies kann zu einer zusätzlichen Unterschätzung der gasförmigen PCDD/F führen.

Mit dieser Unsicherheit gilt dennoch die Beobachtung, dass PCDD/F aus Verbrennungsprozessen meist **zum überwiegenden Teil partikelgebunden** vorliegen. Zumindest bei früheren Abfallverbrennungsanlagen, die oft nur einen schlechten Ausbrand aufwiesen, lagen die PCDD/F fast ausschliesslich partikelförmig vor [Vogg 1994]. Aus dieser Erfahrung wurde auch die Forderung nach einer effizienten Feinstaubabscheidung abgeleitet. In der Untersuchung von [Launhardt et al. 1998] an Holzfeuerungen wurde die Verteilung der PCDD/F punktuell untersucht. Dabei wurde allerdings ein filtergängiger Anteil in der Abgasprobe von immerhin 10% TE bis 40% TE gefunden, wobei der höchste und der tiefste Wert für verschiedene Halmgutbrennstoffe gilt, während Holz in Form von Fichtenhack-

schnitzeln einen Anteil **von 18% TE filtergängiger PCDD/F** ergab [Launhardt 2003]. Unter dieser Annahme ist somit davon auszugehen, dass eine Feinstaubabscheidung allein nicht a priori eine vollständige PCDD/F-Abscheidung ermöglicht. Allerdings ist insbesondere in Gewebefiltern auch eine Abscheidung von gasförmigen Partikeln im Filter möglich, und zwar bereits durch allenfalls vorhandenen Koks im Staub sowie verstärkt natürlich bei Zugabe eines Adsorbtionsmittels wie Koks oder Aktivkohle. Gerade bei der Altholzverbrennung wurden jedoch wiederum unerwartet tiefe Abscheidegrade von PCDD/F an einem Gewebefilter gefunden, nämlich lediglich 38% TE beim Betrieb eines Gewebefilters mit Zugabe von Calciumhydroxid (d.h. mindestens 62% waren filtergängig, wobei diese Zahlenwerte durch Roh- und Reingasmessung der gasförmigen PCDD/F bestimmt wurden), und dies bei einer für die De-novo-Synthese kaum mehr relevanten Temperatur von rund 120°C [Hasler und Nussbaumer 1994]. Selbst mit Zugabe von 8% Herdofenkoks konnte der Abscheidegrad lediglich auf 75% TE erhöht werden [Hasler und Nussbaumer 1995]. Da diese Abscheidegrade deutlich tiefer sind als aufgrund von Untersuchungen mit Siedlungsabfall bekannt, wird vermutet, dass der gasförmige Anteil PCDD/F je nach Brennstoff und Verbrennungsbedingungen unterschiedlich und gerade bei Holz oder Altholz allenfalls höher sein kann als bei Abfall.

## 2.3 Organische Verbindungen der Holzverbrennung

Im Abgas von Holzfeuerungen treten Kohlenwasserstoffe als Produkt einer unvollständigen Verbrennung auf. Mengenmässig relevant sind einerseits aliphatische Verbindungen, insbesondere **Methan** ( $\text{CH}_4$ ) und **Ethan** ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), aber auch Säuren (z.B. Essigsäure oder Acetalsäure). Daneben wurden zum Beispiel bei einer Unterschubfeuerung **Benzol**, gefolgt von **Phenol**, **Naphthalinen** und **Toluol** als wichtigste Bestandteile der Kohlenwasserstoffe identifiziert [Angerer et al. 1994].

Organische Verbindungen im Abgas der Holzverbrennung können zum einen als Produkte der thermischen Zersetzung auftreten und somit aus Fragmenten der Brennstoffbestandteile bestehen. Da Holz – im Gegensatz zu Steinkohle – keine polyzyklischen aromatischen, sondern im Lignin lediglich aromatische Strukturen aufweist, sind dagegen **polyzyklische aromatische Verbindungen immer die Folge von Synthesereaktionen** in der Pyrolyse- oder Verbrennungszone. Bei der Holzvergasung wird aus diesem Grund unterschieden zwischen primären, sekundären und tertiären Teeren. PAK werden den tertiären Teeren zugeordnet. Die Zusammensetzung der organischen Verbindungen hängt wesentlich vom Prozessverlauf ab. Durch hohe Temperaturen in der Pyrolysezone erfolgt zum einen ein Abbau der Fracht an kondensierbaren Kohlenwasserstoffen. Eine Untersuchung von [Morf et al. 2002] zur Teerzusammensetzung in Abhängigkeit der Reaktortemperatur zeigt deshalb, dass die Gesamtmenge an Teer mit zunehmender Temperatur abnimmt (Bild 2.6). Während der Grossteil dieser Verbindungen zu leichtflüchtigen Verbindungen umgewandelt wird, erfolgt gleichzeitig eine Bildung von PAK, wie am Beispiel von Naphthalin und BaP gezeigt wurde. Obwohl diese PAK-Gehalte mengenmässig nur einen geringen Anteil im Pyrolysegas ausmachen, können sie im Abgas relevant sein, da die PAK stabil und somit bei der Verbrennung schwierig abzubauen sind und zudem eine erhöhte Umweltrelevanz aufweisen.

Nebst gasförmigen Kohlenwasserstoffen werden bei einer unvollständigen Verbrennung immer auch Kohlenmonoxid und – je nach Brennstoff und Verbrennungsbedingungen – unverbrannte Partikel emittiert. Kohlenmonoxid gilt als weit weniger schädlich als Kohlenwasserstoffe. Da es aber im Abgas von Verbrennungsanlagen meist in wesentlich höherer Konzentration auftritt (mit Ausnahme von An-

lagen zur Verbrennung von Gas, bei denen Brennstoffschlupf zu Kohlenwasserstoffemissionen führen kann), wird es oft als Indikator der Verbrennungsqualität verwendet. Mit Ausnahme des Schlupfs von Kohlenwasserstoffen kann deshalb davon ausgegangen werden, dass bei einem vollständigen CO-Ausbrand auch die Kohlenwasserstoffemissionen gering sind. Dieser Sachverhalt wurde von [Nussbaumer 1989] für verschiedene Holzfeuerungen und Brennstoffe aufgezeigt (Bild 2.7). Obwohl fast immer eine eindeutige Korrelation zwischen CO und KW beobachtet werden kann, können die Korrelationskoeffizienten für verschiedene Feuerungssysteme unterschiedlich sein. Im weiteren ist zu beachten, dass unterhalb einer Schwelle an CO, die typischerweise einige  $100 \text{ mg/m}^3$  (bei 11 Vol.-%  $\text{O}_2$ ) beträgt, die Kohlenwasserstoffemissionen auch mit weiter sinkendem CO praktisch konstant bleiben. Das Niveau der Gesamt-Kohlenwasserstoffemissionen ist dabei allerdings im Bereich einiger  $\text{mg/m}^3$  und damit nahe an der Detektionsgrenze konventioneller Summenmessgeräte mit Flammenionisation (FID) und – soweit es sich um leichtflüchtige KW handelt – nur noch bedingt umweltrelevant.

Bei der Korrelation zwischen CO und KW ist zu beachten, dass beim diskontinuierlichen Betrieb von Holzfeuerungen eine Verschiebung der Abhängigkeit zwischen den einzelnen Phasen stattfindet. Leichtere KW werden als Pyrolyseprodukte lediglich während der Umsetzung von Holz emittiert. Dies ist in der Anheiz- und der stationären Verbrennungsphase der Fall. Während des Ausbrands der Restglut wird dagegen bereits entgaste Holzkohle umgesetzt. Da diese fast vollständig aus reinem Kohlenstoff besteht und keine flüchtigen organischen Verbindungen mehr enthält, erfolgt in der Ausbrandphase zwar ein Anstieg des CO-Gehalts als Folge der absinkenden Temperatur und der unzureichenden Vermischung der Gase mit der Ausbrandluft. Die Kohlenwasserstoffemissionen steigen in dieser Phase jedoch nicht oder nur in geringem Mass an [Nussbaumer 1989]. Die beschriebene Korrelation zwischen CO und KW bezieht sich somit lediglich auf die Phase des Anfeuerns und des Holzabbrands.

Mit dieser Einschränkung konnte die Korrelation zwischen CO und KW in zahlreichen weiteren Untersuchungen bestätigt werden. Bild 2.8 zeigt dazu eine Zusammenstellung von Messungen verschiedener Brennstoffe und Feuerungen von [Schmoekel et al. 1997]. Die Schwelle bei einem gewissen CO-Wert ist wiederum zu erkennen, wobei zu beachten ist, dass die ausgewiesenen Werte an KW teilweise unter der Nachweisgrenze liegen. Das gleiche Verhalten kann für einzelne Vertreter der Kohlenwasserstoffe im Abgas nachgewiesen werden. Dies gilt insbesondere für Benzol, welches als potenzieller Indikator für die PCDD/F-Emissionen von Interesse ist, wie weiter unten ausgeführt wird. Weil CO als Ausbrandindikator gilt und zwischen CO und KW im allgemeinen aber auch zwischen CO und Benzol im speziellen Korrelationen erkennbar sind, wird vielfach auch die Abhängigkeit zwischen PCDD/F und CO oder PCDD/F und Benzol untersucht. Allerdings ist darauf hinzuweisen, dass eine Abhängigkeit zwischen CO und PCDD/F höchstens sehr eingeschränkt zu erwarten ist. Zum einen ist zur Bildung von PCDD/F die zusätzliche Anwesenheit von Chlor (und in geringerem Mass Kupfer oder Eisen) im relevanten Temperaturfenster erforderlich. Sofern Chlor ausgeschlossen werden kann, ist somit auch bei unvollständigem Ausbrand keine PCDD/F-Emission möglich. Im weiteren ist als Kohlenstoffquelle zur PCDD/F-Bildung vorwiegend partikulärer Kohlenstoff entscheidend, welcher nicht a priori mit dem Gasausbrand korrelieren muss. Bei Abwesenheit von Chlor und Kohlenstoff ist somit weder eine Abhängigkeit zwischen PCDD/F und CO noch zwischen PCDD/F und unchloriertem Benzol zu erwarten. Für chloriertes Benzol ist dagegen eine bessere Aussagekraft als Indikator möglich, was deshalb auch in zahlreichen Studien untersucht wird.

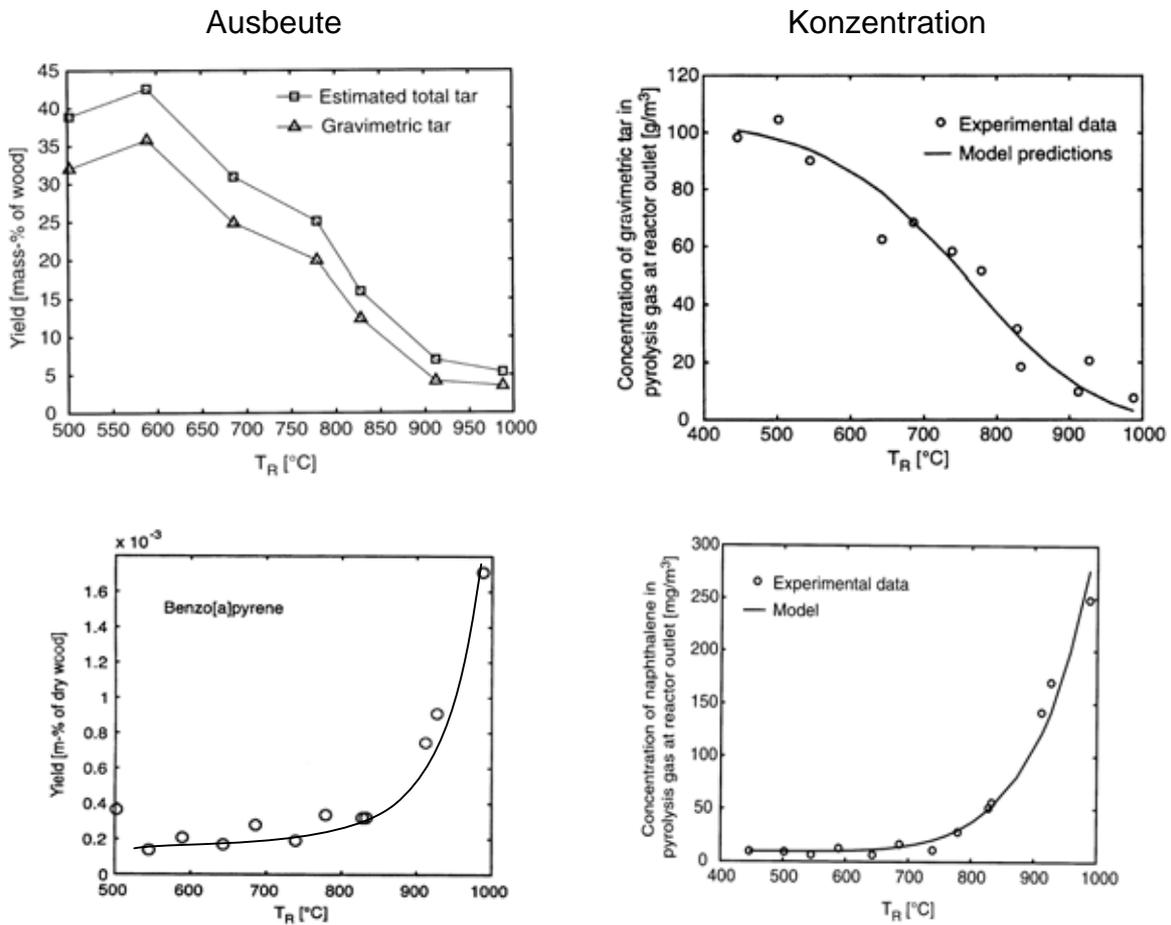


Bild 2.6

Einfluss der Temperatur auf Teerfraktionen bei der Pyrolyse von Holz [Morf et al. 2002].

Ausbeute (links) und Konzentration (rechts) an gravimetrischem Teer (oben) sowie Benzo[a]pyren bzw. Naphthalin (unten) im Produktgas der Pyrolyse von Holz nach anschliessender Gasphasenkonversion in Abhängigkeit der Reaktortemperatur  $T_R$ . Naphthalin und Benzo[a]pyren als Vertreter von PAK sind Syntheseprodukte (also im primären Pyrolysegas praktisch nicht enthalten) und werden den tertiären Teeren zugeordnet. Während mit steigender Temperatur ein Abbau des Gesamtfracht an Teer erfolgt, führt die Synthese zu polyzyklischen aromatischen Verbindungen, weshalb die Ausbeute an PAK zwischen 700° bis 1000°C exponentiell ansteigt.

Die Zahlenwerte sind nicht direkt vergleichbar mit Schadstoffgehalten im Abgas, da es sich um Gehalte im Rohgas ohne Verbrennung handelt. Mit dieser Einschränkung können für eine Abschätzung etwa folgende Umrechnungen herangezogen werden: Die Konversion von Rohgas in Abgas mit 11 Vol.-%  $O_2$  entspricht einer Verdünnung um etwa einen Faktor drei, somit entsprechen 10 mg/m<sup>3</sup> Teer im Rohgas etwa 3 mg/m<sup>3</sup> im Abgas. Der Maximalwert von 100 g/m<sup>3</sup> gravimetrischem Teer im Rohgas entspricht allerdings einer Ausbeute von etwa 35%, weshalb die Umrechnung nicht exakt zulässig ist. Bei Benzo[a]pyrene entspricht eine Ausbeute von  $1 \cdot 10^{-3}$  % etwa 1 mg/m<sup>3</sup> bei 11 Vol.-%  $O_2$ , da 1 kg Holz etwa  $10 \text{ m}^3$  Abgas entspricht.

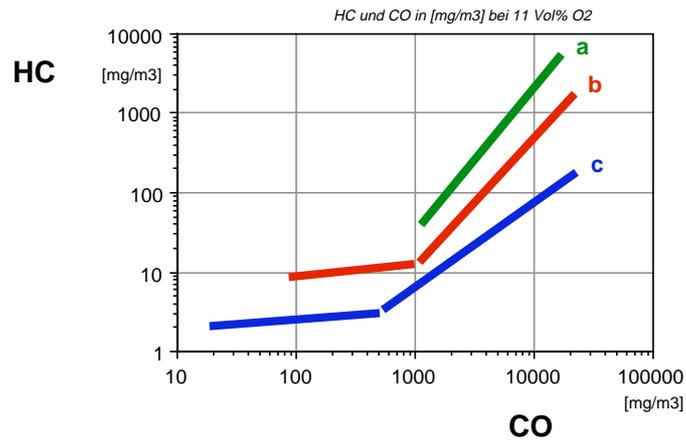


Bild 2.7 Kohlenwasserstoffemissionen (Gesamt-C, angegeben pro Normkubikmeter bei 11 Vol-% O<sub>2</sub>) in Abhängigkeit von CO in Funktion des Kohlenmonoxidgehalts bei der Verbrennung von naturbelassenem Holz in verschiedenen Feuerungen. a) Cheminée geschlossen, b) Stückholzkessel mit unterem Abbrand, c) automatische Unterschubfeuerung, [Nussbaumer 1989].

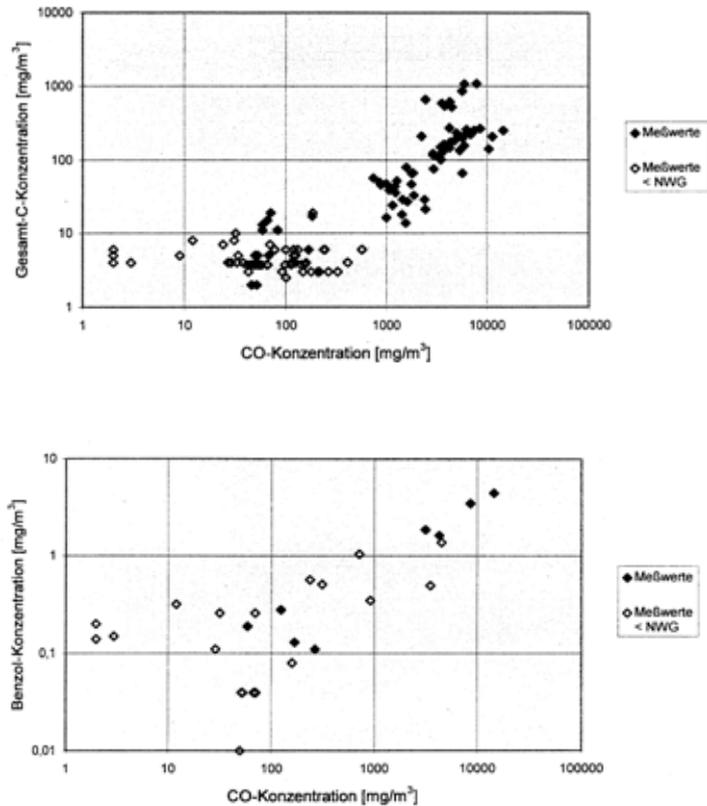


Bild 2.8 Gesamt-C und Benzol (bei 11 Vol-% O<sub>2</sub>) in Abhängigkeit von CO bei der Verbrennung verschiedener Holzbrennstoffe (Holzschnitzel, Rinde, Späne, Spanplatten) in Stückholz-, Unterschub- und Rostfeuerungen [Schmoekel et al. 1997]). PAH und PCDD/F siehe Bild 4.12.

## 2.4 Bildung von PCDD/F in Verbrennungsanlagen

Eine Übersicht zu Bildungsmechanismen, Einflussgrößen und Literatur ist in früheren Arbeiten aufgeführt [Hasler et al. 1993, Hasler et al. 1994, Nussbaumer 1994 (a), Nussbaumer und Hasler 1997]. Eine neuere Zusammenfassung findet sich zudem in [Launhardt et al. 1998 sowie Launhardt 2002]. An dieser Stelle werden daraus die wichtigsten Faktoren aufgeführt, die betreffend Korrelationen zwischen PCDD/F und anderen Größen von Interesse sind. Entscheidend ist dabei, dass PCDD/F im Abgas und in den Rückständen von Verbrennungsanlagen drei verschiedene Ursachen haben können:

- 1. PCDD/F im Brennstoff.** PCDD/F in Abgas und Rückständen stammen aus der Freisetzung von PCDD/F-Verunreinigungen im Brennstoff oder gegebenenfalls in Anlagekomponenten, Verbrennungsluft oder Betriebsstoffen, die bei der Verbrennung freigesetzt und nicht vollständig zerstört werden.
- 2. Precursor im Brennstoff.** PCDD/F werden aus aromatischen und halogeniert aromatischen Vorläufersubstanzen gebildet, die im Brennstoff enthalten sind. Als Precursor für die PCDD/F-Synthese kommen vor allem chlorierte Phenole, Benzole, Biphenyle und Diphenylether in Frage.
- 3. De-novo-Synthese.** PCDD/F werden durch den sukzessiven Aufbau aus den Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Chlor gebildet. Diese De-novo-Synthese findet in einem Temperaturbereich ab rund 150°C und bis über 550°C statt mit einem oft beobachteten Bildungsmaximum um 300°C (Bild 2.11) sowie einem zweiten Bildungsmaximum vor allem von PCDF bei knapp 500°C (Bild 2.12) statt. In Verbrennungsanlagen liegt dieser Temperaturbereich vor allem im Abhitzebereich vor (Kessel und Abgasreinigung). Er kann jedoch auch in Randzonen des Feuer-raums sowie am Anfang und Ende des Rostes (abkühlende Asche) auftreten.

Bei thermischen Prozessen gilt die De-novo-Synthese als Hauptquelle der PCDD/F-Emissionen. Sie läuft fast ausschliesslich als heterogene **Gas-Feststoffreaktion** am **Staub** ab, wobei Flugasche oder fester Kohlenstoff (Russ) als Oberfläche dient. Die Reaktion wird durch katalytisch wirkende Metalle wie Kupfer und Eisen unterstützt. Voraussetzung zur Dioxinbildung ist somit die gleichzeitige Anwesenheit von Chlor, Kohlenstoff, Sauerstoff sowie Kupfer oder Eisen (insbesondere in Form von Metall-Chloriden) als Katalysator, weshalb der Chloridgehalt der Asche oft ein guter Indikator für die PCDD/F-Emissionen ist und die Stäube sowohl als Reagens als auch als Katalysator wirksam sein können.

Als Quelle von **Chlor** in Verbrennungsanlagen kommen organische (z.B. PVC) und anorganische Chlorverbindungen (z.B. NaCl) im Brennstoff in Frage. Vielfach wird die Freisetzung von Chlorwasserstoff (HCl) für die Dioxinbildung als entscheidend angesehen, da der Deacon-Prozess als treibende Kraft für die Dioxinbildung gilt, in dem Chlorwasserstoff zu elementarem Chlor umgewandelt wird:



Chlorwasserstoff ist damit die Quelle zur Mobilisierung von Chlorradikalen (Cl), die als eigentliches Chlorierungsmittel für PCDD/F gelten. Die Bildung von elementarem Chlor (Cl<sub>2</sub>) ist im Temperaturbereich von 20°C bis 1200°C thermodynamisch begünstigt. Metalle, insbesondere **Kupfer** und in geringerem Ausmass auch Eisen wirken als **Katalysatoren**. Die Bildung von PCDD/F auf Flugasche wird deshalb durch Anwesenheit von Kupfer drastisch verstärkt (Bild 2.16). Es wird vermutet, dass die chlorierten Dioxine und Furane bzw. Aromaten (abgekürzt ArCl) nach folgendem Schema gebildet werden [Stieglitz et al. 1991]:



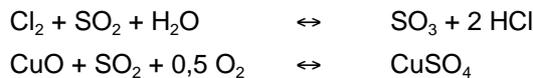
Damit die Reaktion nicht abbricht, muss das reduzierte Kupfer(I)chlorid oxidiert werden:



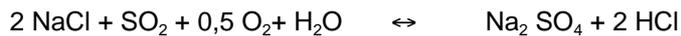
Chlor aus PVC wird während der Verbrennung praktisch ausschliesslich zu HCl umgewandelt und steht damit für die Dioxinbildung (bzw. den vorgelagerten Deacon-Prozess) zur Verfügung. Auf Grund der zentralen Bedeutung von **Chlorwasserstoff** bei der Dioxinsynthese ist unter gewissen Umständen mit einer Korrelation zwischen HCl und PCDD/F zu rechnen, weshalb oft auch die Kenntnis des HCl-Gehalts im Abgas von Interesse ist. Demgegenüber wird salzförmig vorliegendes Chlor wie KCl und NaCl vermutlich nur zu einem geringen Teil direkt zu HCl umgewandelt, da in Salzform vorliegendes Chlor teilweise in Salzform in der Rost- oder Flugasche ausgetragen wird [z.B. Oser et al. 2001 und 2002]. Nebst der Chlorfracht ist somit auch ein Einfluss der Verbindungsart des Chlors möglich. Dem steht allerdings gegenüber, dass gemäss verschiedener Untersuchungen anorganisch vorliegendes Chlor in gleichem Mass zur Dioxinbildung beitragen kann wie organisches Chlor [Gullet et al. 2000]. Gleichzeitig weisen Gullet et al. darauf hin, dass keine ausgeprägte Korrelation zwischen dem Chlorgehalt von Abfall und der Dioxinbildung besteht. Entscheidend ist dagegen, wieviel **aktives Chlor** als **Chlorradikal (Cl)** zur Verfügung steht. Cl wiederum stammt aus der Reaktion von HCl – dem Hauptprodukt von Chlor im Gas – das mit Radikalen wie OH zur Bildung von Cl führen kann. Da die Freisetzung von Cl somit von den **Verbrennungsbedingungen** abhängig ist, muss die Chlorfracht allein nicht zwingend eine entscheidende Rolle spielen. Dabei ist allerdings vorausgesetzt, dass im Abfall immer geringe Chlorgehalte vorhanden sind, da bei vollständiger Abwesenheit von Chlor auch eine Bildung von PCDD/F ausgeschlossen ist. Zumindest bei Abfall wird jedoch vielfach davon ausgegangen, dass auch ohne PVC bereits eine Art **Sättigungskonzentration** für Chlorid in den Stäuben erreicht wird [Vogg 1994], wobei gleichzeitig darauf hingewiesen wird, dass der **Chloridgehalt der Flugstäube** für die Dioxinbildung weit entscheidender ist als der HCl-Gehalt. Da der Chlorgehalt im Brennstoff und als Folge davon der HCl-Gehalt im Abgas meist nicht limitierend ist für die Bildung von PCDD/F, kann deshalb oft auch bei in weiten Bereichen variierenden HCl-Konzentrationen keine Korrelation zu den PCDD/F-Emissionen gefunden werden (z.B. Bild 2.17).

Allfällig vorhandener **Schwefel** im Brennstoff kann die Bildung von PCDD/F in mehrfacher Art beeinflussen. Meist wird davon ausgegangen, dass Schwefel eine inhibierende Wirkung hat, da SO<sub>2</sub> ele-

mentares Chlor unter Freisetzung von HCl binden, aber auch die als Katalysator wirkenden CuO-Verbindungen verändern kann [Gullet et al. 2000, Launhardt et al. 1998]:



Gleichzeitig kann aber SO<sub>2</sub> auch für die Umwandlung von NaCl zu HCl verantwortlich sein gemäss der Hargreave-Reaktion [Gullet et al. 2000]:



**Kohlenstoff** tritt in Form von Russ und Partikeln sowie in gasförmigen organischen Verbindungen als Zwischenprodukt der Verbrennung auf und kann bei unvollständigem Ausbrand der Gase oder der Feststoffe im Abhitzebereich vorhanden sein. Da die De-novo-Synthese hauptsächlich an der Oberfläche von Staub und Flugasche auftritt, ist davon auszugehen, dass unvollständig ausgebrannte Partikel zu erhöhten Dioxinkonzentrationen führen. Die Unterscheidung zwischen Gas- und Feststoffausbrand ist wichtig, weil ein vollständiger Gasausbrand nicht a priori einen vollständigen Feststoffausbrand gewährleistet. Aus diesem Grund ist zu erwarten, dass CO zwar als Indikator des Gasausbrands dienen kann, jedoch nicht zwingend eine Korrelation zu PCDD/F aufweisen muss. Allerdings ist im Zusammenhang mit der Kohlenstoffquelle zu beachten, dass selbst **Kohlendioxid** unter Anwesenheit von Chlor thermisch zu Chloraromaten reagieren und somit potenziell als Quelle zur Dioxinbildung wirken kann ([Strömborg 1990] in [Lenoir und Fiedler 1992]).

Aufgrund der PCDD/F-Bildung aus **Precursoren** ist davon auszugehen, dass eine Korrelation zwischen PCDD/F und Precursoren im Abgas bestehen kann. Dies trifft auch für die PCDD/F-Bildung über die De-novo-Synthese zu, da dabei eine Vielzahl aromatischer Chlorverbindungen als Neben- und Zwischenprodukte gebildet werden. Im weiteren ist auch eine De-novo-Synthese aus Precursoren im Brennstoff möglich, weshalb die De-novo-Synthese und die Bildung über Brennstoff-Precursor nicht getrennt betrachtet werden können.

Der Bildung und Freisetzung von Dioxinen steht die **Zerstörung** durch Zersetzung und oxidativen Abbau gegenüber. Diese ist stark temperaturabhängig, weshalb die Dioxinkonzentration ein Maximum bei einer mittleren Temperatur aufweist (Bild 2.9). Deren Höhe und Lage kann durch den Sauerstoffgehalt und weitere Parameter beeinflusst werden. Im weiteren ist der thermische Abbau von der Verweilzeit abhängig, wobei Dioxine als thermisch stabil gelten (Bild 2.10). Dennoch ist bereits bei 850°C eine weitgehende Zerstörung von Dioxinen möglich, weshalb hohe Dioxinkonzentrationen meist nicht Folge einer unzureichenden Verbrennung, sondern der De-novo-Synthese sind.

Ebenso wie der Dioxinabbau ist auch die Dioxinbildung von der **Verweilzeit** abhängig. Im Vergleich zu den Gasphasenreaktionen der thermischen Zerstörung, welche im Bereich von Zehntelsekunden ablaufen (in Deutschland sind für Abfall deshalb 2 s Verweilzeit bei 850°C vorgeschrieben), sind zur Dioxinbildung auf Flugasche Verweilzeiten im Bereich von Minuten bis Stunden relevant. Auf Flugasche wurde zum Beispiel bei einer Temperatur von 300°C (also bei optimaler Bildungstemperatur) bereits

nach 15 s eine Bildung von PCDD/F nachgewiesen, die maximalen Konzentrationen jedoch erst nach Stunden erreicht [Stieglitz et al. 1994]. Besonders kritisch für die Dioxinemissionen sind deshalb **Ablagerungen von Flugasche** in Anlagenteilen, die im stationären Betrieb im Temperaturbereich der De-novo-Synthese betrieben werden. Im weiteren sind auch Anlagekomponenten kritisch, die im stationären Betrieb zwar höhere Temperaturen aufweisen, jedoch beim An- und Abfahren das Temperaturfenster durchwandern.

Da **Sauerstoff** zur Dioxinbildung meist aus der Verbrennungsluft stammt, kann Sauerstoffknappheit vorteilhaft sein zur Unterdrückung der Dioxinbildung. Aus diesem Grund kann oft eine Korrelation zwischen dem Gehalt an PCDD/F und  $O_2$  im Abgas nachgewiesen werden, wobei der Dioxingehalt mit steigendem Sauerstoffgehalt exponentiell zunimmt, was insbesondere ab rund 10 – 12 Vol.-%  $O_2$  erkennbar wird (z.B. Bild 2.15 [Reimann 1992]). Dieser Effekt kehrt sich jedoch um, wenn das Gleichgewicht zwischen Bildungs- und Zerstörungsreaktionen zu Gunsten der Zerstörung umschlägt [Vogg et al. 1987]. So kann sogar bei Abwesenheit von Sauerstoff und Anwesenheit von Kupfer eine vollständige Dechlorierung von PCDD/F eintreten [Hagenmaier et al 1987]. Im weiteren ist zu beachten, dass erhöhte Sauerstoffgehalte auch andere Verbrennungsparameter wie etwa die Temperatur beeinflussen. Zudem auch in der Flugasche gebundener Sauerstoff als Quelle wirken, weshalb die Dioxinbildung auch durch Sauerstoffknappheit nicht vollständig unterdrückt werden kann.

Im weiteren kann **Wasserdampf** als Oxidationsmittel dienen und Sauerstoff z.B. über OH-Radikale verfügbar machen. Der Gehalt an Wasser im Brennstoff bzw. Wasserdampf im Abgas kann sich dadurch, aber auch durch weitere Effekte wie die Wirkung auf die Temperatur, ebenfalls auf die Dioxinemissionen auswirken. In einigen Untersuchungen wurden erhöhte Dioxinwerte mit zunehmendem Wassergehalt gefunden [Vogg et al. 1987], in anderen wurde kein Einfluss festgestellt [Lenoir et al. 1991].

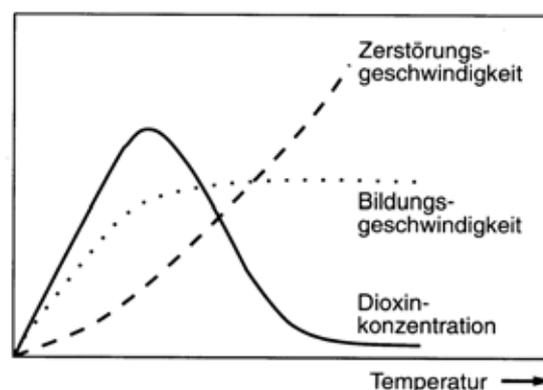


Bild 2.9 Bildung und Zerstörung von chlorierten Dioxinen in Filterstäuben in Gegenwart von Sauerstoff (nach [Hagenmaier 1989] in [Baumbach 1993]).

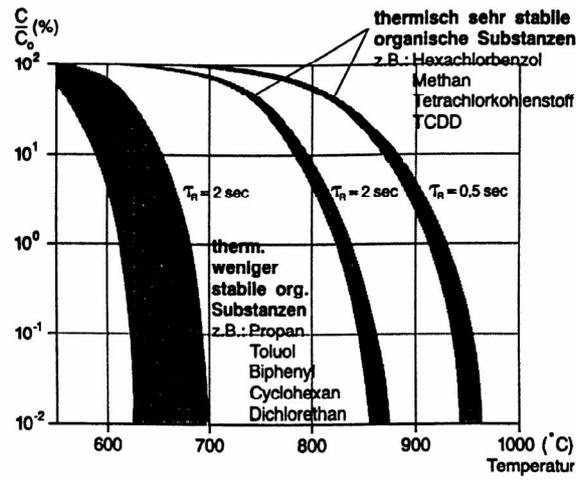


Bild 2.10 Thermischer Abbau verschiedener organischer Substanzen in Luft, darunter Tetrachlor-Dibenzo-*p*-dioxine (TCDD) [Hasberg 1989].

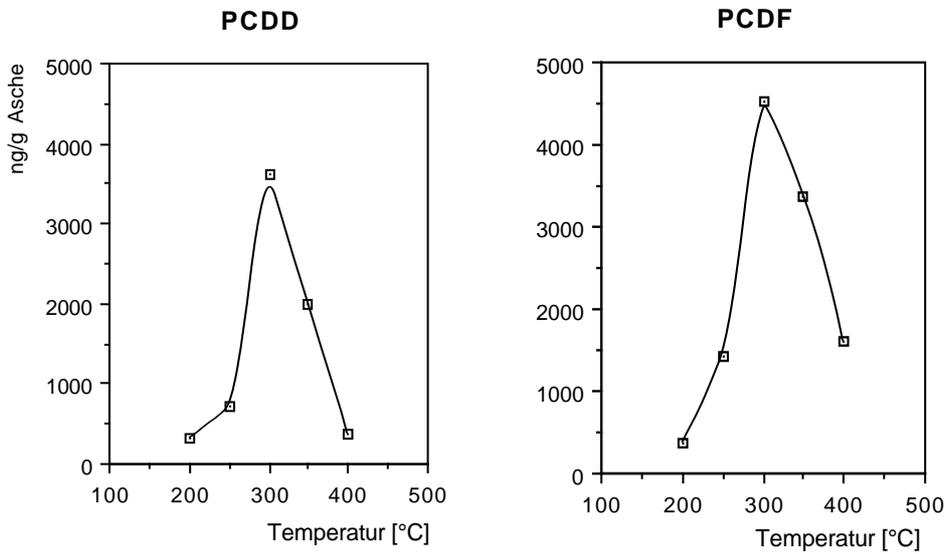


Bild 2.11 Einfluss der Temperatur auf die Bildung von PCDD und PCDF auf KVA-Flugaschen beim thermischen Behandeln in Luft während 3 Stunden. Messwerte nach [Vogg et al. 1987].

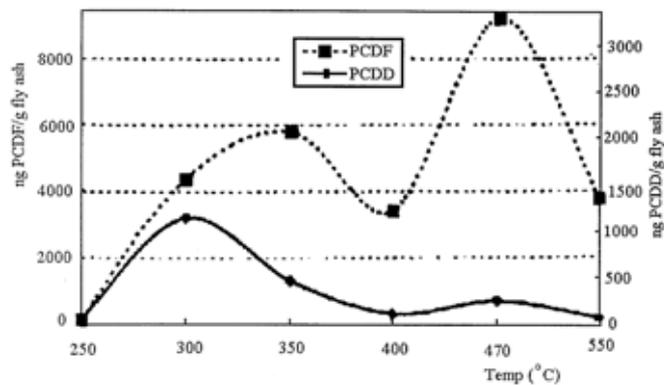


Bild 2.12 Einfluss der Temperatur auf die Bildung von PCDD und PCDF auf Flugaschen nach [Andersson und Marklund 1998] in [Lavric 2001].

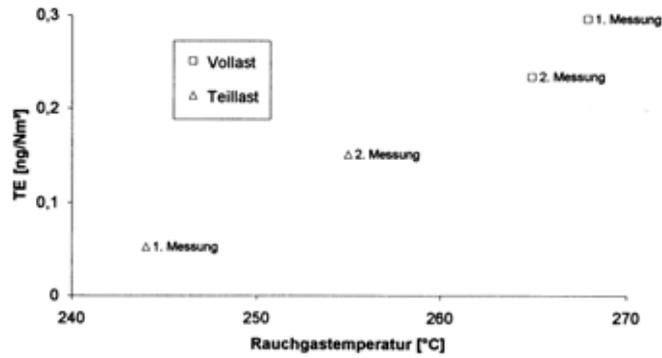


Bild 2.13 PCDD/F-Emissionen in Abhängigkeit der Abgastemperatur einer 6 MW-Vorschubrostfeuerung nach einem Elektrofilter bei Verbrennung von Restholz aus der Hartfaserplatten-Produktion [Strecker 1994]. Die Temperatur im Elektrofilter ist rund 10°C höher als im Kamin. Es wird vermutet, dass die De-novo-Synthese im Elektrofilter für den Anstieg der PCDD/F-Gehalte verantwortlich ist und diese deshalb mit einer Temperaturen gegen 300°C die PCDD/F-Gehalte ansteigen.

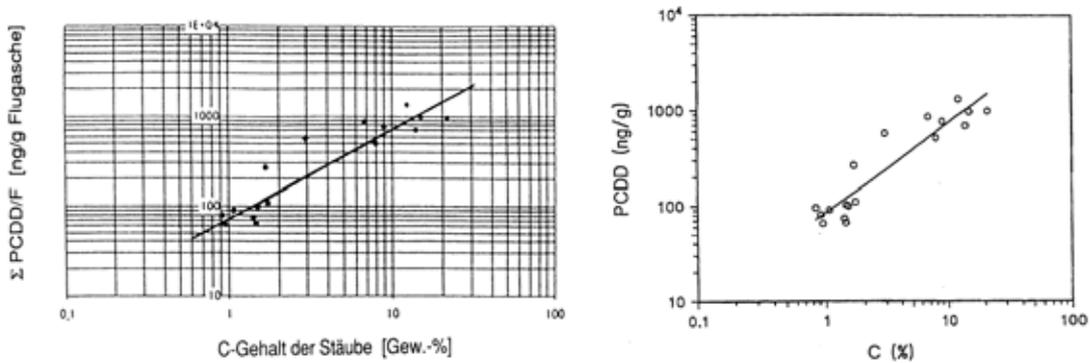


Bild 2.14 PCDD/F in Abhängigkeit des Kohlenstoffgehalts der Flugasche bei der Müllverbrennung. Links: Aus [Horch et al. 1991], rechts: Gleiche Daten nach [Oehme et al. 1987] in [Lenoir und Fiedler 1992].

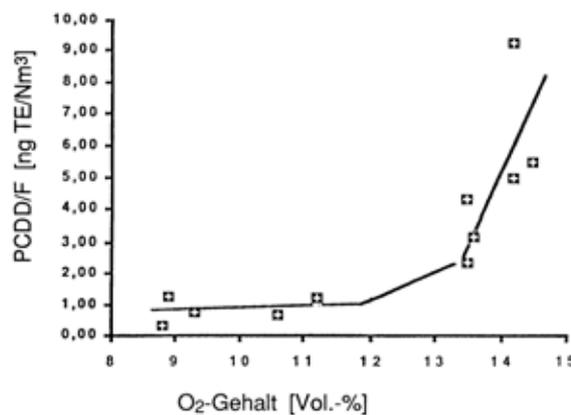


Bild 2.15 PCDD/F in Abhängigkeit des Sauerstoffgehalts im Abgas bei der Müllverbrennung [Reimann 1992].

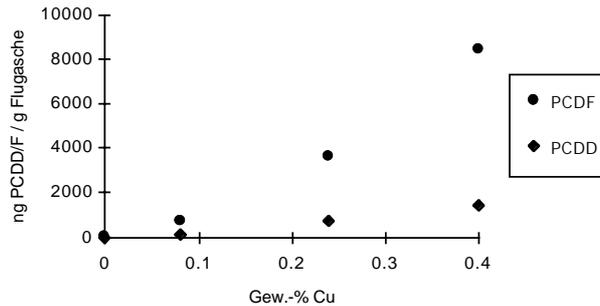


Bild 2.16 Bildung von PCDD/F auf synthetischer Flugasche (Mg/Al-Silikat mit 1 Gew.-% Kohlenstoff und 1 Gew.-% KCl) in Abhängigkeit des Kupfer(II)-Gehaltes [Stieglitz et al. 1989]. Versuchsbedingungen: 2 Stunden bei 300 °C in Luft mit 150 mg H<sub>2</sub>O/l

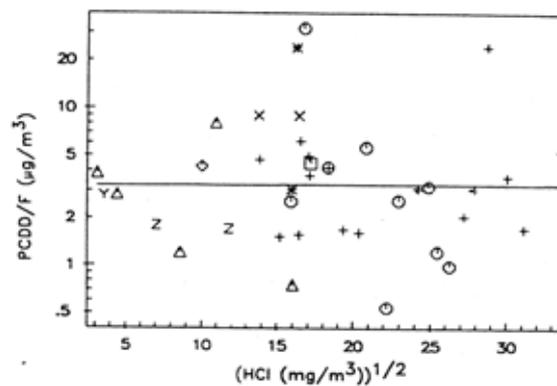


Bild 2.17 PCDD/F im Abgas einer Wirbelschichtfeuerung in Abhängigkeit des HCl-Gehaltes bei CO-Gehalten < 200 mg/Nm<sup>3</sup> [Lenoir et al. 1991].

Zusammenfassend sind somit zumindest folgende Faktoren als Einflussgrößen für die Dioxinbildung entscheidend:

- Temperatur
- Staubgehalt
- Kohlenstoffgehalt der Stäube bzw. Ausbrandqualität vornehmlich der Asche und Stäube
- Staubablagerungen in Kessel und Abgasreinigung im Temperaturbereich der De-novo-Synthese
- Chlorgehalt (allerdings kann zumindest bei Abfall bereits ohne PVC eine Chlor-Sättigung eintreten; zudem ist nur zu Chlorradikalen aktiviertes Chlor entscheidend, was vornehmlich über HCl abläuft, bzw. für die De-novo-Synthese schliesslich der Chloridgehalt der Stäube)
- Metallgehalt, insbesondere Kupfer und Eisen in Chloridform
- Sauerstoffgehalt
- Wassergehalt des Brennstoffs.

Bei Cu und Cl ist davon auszugehen, dass erst bei nahezu vollständiger Abwesenheit ein eindeutiger und von anderen Faktoren unabhängiger Effekt in dem Sinne eintritt, dass zum Beispiel bei Abwesenheit von Chlor keine Dioxinbildung möglich ist. Dagegen ist bereits bei sehr geringer Gesamtchlor-

fracht eine Dioxinbildung möglich, sofern das Chlor im Verbrennungsprozess als Radikal verfügbar gemacht wird oder als Metallchlorid in die Stäube gelangt.

Zur Verminderung von PCDD /F kommen folgende **Primärmassnahmen** in Frage [Vehlow 1990, Nussbaumer 1994 (b), Vogg 1994]:

- Vollständiger **Ausbrand** der Gase und vor allem auch der **Feststoffe** zur Vernichtung der im Brennstoff vorhandenen sowie der in der Verbrennung als Zwischenprodukte synthetisierten Precursor, Dioxine und Furane sowie zum Abbau von partikulärem Kohlenstoff (Russ). Ausreichende Verweilzeit bei hoher Temperatur (obwohl eine Vorschrift zur Gasverweilzeit ohne Vorgabe des Verweilzeitspektrums an sich unzureichend ist, werden zum Beispiel in der 17. BIMSCHV 2 s bei 850°C verlangt. Da sich diese Vorschrift auf die Gasverweilzeit beschränkt, ist zudem nicht a priori auch der Feststoffausbrand gewährleistet).
- Betrieb der Verbrennung bei möglichst **tiefem Sauerstoffgehalt** (Luftüberschuss), insbesondere sichere Unterschreitung von 10 Vol.-% O<sub>2</sub>.
- Möglichst weitgehende **Staubabscheidung** (z.B. unter 5 – 10 mg/m<sup>3</sup>, da PCDD/F aus der Verbrennung zu einem grossen Teil partikulär vorliegen und zudem im Filter auch eine Abscheidung gasförmiger Schadstoffe durch Adsorption und Kondensation erfolgt). Falls erforderlich nachträgliche Behandlung des Filterstaubes. Filtergängige Dioxine können dadurch allerdings nicht abgetrennt werden.
- Vermeiden von **Katalysatoren** für die Dioxinbildung (z.B. Kupfer). Konsequenz möglichst saubere Brennstoffe oder allenfalls Abscheidung/Inhibierung von Schwermetallen.
- Vermeidung längerer Verweilzeiten der Abgase und vor allem der Stäube im Temperaturbereich der **De-novo-Synthese zwischen 180° und 450°C** (evtl. bis 600°C), insbesondere im Abhitzekeessel und im (Elektro-)filter. Allerdings ist auch im Elektrofilter sowohl eine Dioxinbildung als auch ein Dioxinabbau möglich. Konsequenz: Rasche Abkühlung der heissen Gase z.B. durch Quenchen (Einspritzen von Wasserdampf), Filter bei Temperatur deutlich unter 180°C (Zielwert unter 120°C).

Als Sekundärmassnahmen zur Abscheidung oder Zerstörung von Dioxinen im Abgas kommen – nebst der bereits erwähnten Staubabscheidung – zudem verschiedene **Sekundärmassnahmen** zum Einsatz:

- Oxidative **Zerstörung** mit Einsatz von Katalysatoren (meist SCR-Technik mit Oxidationskatalysator). Zerstörungsgrade von über 95% sind möglich. Dank der Zerstörung fallen keine kontaminierten Rückstände an (z.B. [Kolb et al. 1994]).
- Oxidative Zerstörung durch Zugabe von Wasserstoffperoxid in das Rohgas hinter den Kessel, das bereits bei Konzentrationen von z.B. 100 mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pro m<sup>3</sup> eine fast 99%-ige Zerstörung bewirkt [Vogg 1994].
- **Adsorption**
  - a) an Kalk-Kohle-Additiven und Abscheidung in Gewebefilter. Nachteil: Entsorgung der beladenen Filterasche notwendig. Mögliche Verfahren: Thermische Behandlung bei 300° bis 400°C unter Sauerstoffabschluss, oxidative Behandlung, Schmelzverfahren.

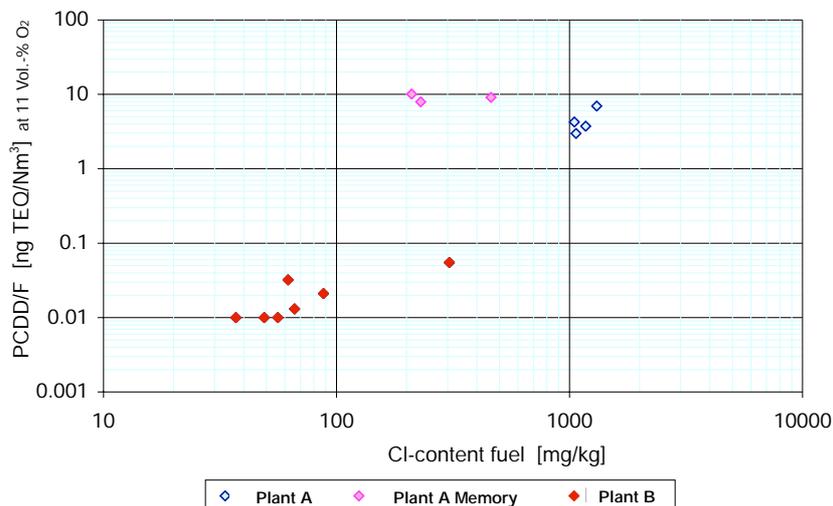
b) z.B. an Aktivkoks in Schüttschichtfilter. Nachteil: Entsorgung der beladenen Aktivkohle, in der Regel durch Verbrennung.

- **Vermeidung bzw. Inhibierung** durch Zugabe von Kupfer-desaktivierenden Stoffen wie  $\text{NH}_3$  und Amine (in der Regel in Kombination mit SNCR- oder SCR-Verfahren),  $\text{H}_2\text{S}$  oder Ca-Komplexen.

## 2.5 Memory-Effekte

In Praxismessungen werden oft unerwartet hohe Dioxinmissionen bei der Verbrennung unbelasteter Brennstoffe gefunden. In einigen Fällen wird als Ursache ein möglicher „Memory-Effekt“ der Anlage vermutet, die durch vorhergehende Kontamination mit Altholz oder Abfall verursacht wurde (z.B. [Nussbaumer 1994 b, Good et al. 1994, Baumbach et al. 1994]). Sofern vor einer Messung keine vollständige Reinigung von Kessel und nachgeschalteten Anlageteilen erfolgt, kommen Ablagerungen von Stäuben und Schwermetallen von früher eingesetzten Brennstoffen noch Wochen später als Ursache für eine De-novo-Synthese in Frage. Aus diesem Grund kann eine vorhergehende Kontamination auch bei momentaner Verwendung von unbelasteten Brennstoffen zu Dioxinwerten wie bei der Abfallverbrennung führen. Als Beispiel weist eine aktuelle Vergleichsmessung der Dioxinmissionen an zwei gewerblichen Restholzfeuerungen auf den vermuteten Memory-Effekt hin (Bild 2.18).

Demgegenüber ist aber auch eine umgekehrte zeitliche Veränderung der PCDD/F-Emissionen infolge von Ablagerungen denkbar. So hat Launhardt [2002] bei aufeinanderfolgenden Messungen an einer vor Messbeginn jeweils gereinigten Feuerung wiederholt in der ersten Messung höhere PCDD/F-Emissionen als in der Folgemessung gefunden (im Beispiel um einen Faktor 3) und vermutet, dass die katalytische Wirkung zur Dioxinsynthese der gereinigten Kesseloberfläche im Verlauf des Abbrands durch Ablagerungen von Asche und Russ vermindert wurde.



# 3 Dioxin- und PAK-Emissionen aus Verbrennungsprozessen

## 3.1 Dioxine aus der Abfallverbrennung

Vor Einführung dioxinmindernder Massnahmen wiesen Abfallverbrennungsanlage nach [Vogg 1994] typische Dioxinmissionen um 10 ng TE/Nm<sup>3</sup>, welche voraussichtlich allein durch Primärmassnahmen auf unter 1 ng TE/Nm<sup>3</sup> gesenkt werden können. Gemäss [BUWAL 1995 und 1998] weisen Kehrichtverbrennungsanlagen mit Elektrofilter und ohne Wäscher ebenfalls typische Emissionen um 10 ng TE/Nm<sup>3</sup> auf, während für nur mit Zyklon ausgerüstete KVA mit einer typischen Emission von 30 ng TE/Nm<sup>3</sup> zu rechnen ist (Tabelle 3.1).

Bei Zahlenangaben zu PCDD/F ist allerdings zu beachten, dass bei vergleichbaren Anordnungen Werte ermittelt werden können, die um einen Faktor fünf oder mehr variieren. Allein eine wiederholte Probenahme an ein und derselben Anlage innerhalb von zwei Stunden kann zu Unterschieden in dieser Grössenordnung führen. Die grosse Bandbreite zeigte auch eine Untersuchung in Deutschland an KVA vor und während der Umsetzung von Massnahmen auf [Fiedler 1996]. So wies eine in der Folge stillgelegte Anlage ohne Massnahmen Werte bis zu 368 ng TE/Nm<sup>3</sup> auf, während an weiteren Anlagen ohne Massnahmen Werte zwischen 0,5 bis 8,6 ng TE/Nm<sup>3</sup> gefunden wurden (Tabelle 3.2). Anlagen mit Massnahmen wiesen Werte von < 0,001 ng TE/Nm<sup>3</sup> bis 1,08 ng TE/Nm<sup>3</sup> auf.

Tabelle 3.1 PCDD/F-Emissionsfaktoren von Kehrichtverbrennungsanlagen. [BUWAL 1995], [BUWAL 1998]. Die Bezugsgrösse ist nicht angegeben, für KVA gilt jedoch 11 Vol.-% O<sub>2</sub>.

Schadstoff	Einheit	KVA nur mit Zyklon	KVA mit Elektrofilter ohne Wäscher	Stand KVA Schweiz 1996	KVA Luzern 1997
PCDD/F	[ng TE/Nm <sup>3</sup> ]	30	10	k.A.	0,005

Tabelle 3.2 PCDD/F-Emissionsfaktoren von Kehrichtverbrennungsanlagen in Bayern, Zusammenstellung von Betriebsdaten von 16 Anlagen vor bzw. während Umsetzung von Massnahmen (nach [Fiedler 1996]). Die Bezugsgrösse ist nicht angegeben, für KVA gilt jedoch 11 Vol.-% O<sub>2</sub>.

PCDD/F	[ng TE/Nm <sup>3</sup> ]	Technik	Bermerkung
Höchster Wert	114 – 368	k.A.	Anlage 1990 stillgelegt, da PCDD/F > 50 ng TEQ/Nm <sup>3</sup>
Anlagen ohne Massnahmen	0,5 – 8,6	k.A.	ca. 6 Anlagen
Anlagen mit Massnahmen	< 0,001 – 1,08	Dioxin-Filter, Dioxin-Katalysator oder Aktivkohle-Filter	> 5 Anlagen

## 3.2 Dioxine von Holz- und Altholzfeuerungen

Verschiedene Messungen der frühen 90er-Jahre an Holzfeuerungen in der Schweiz, in Deutschland und in Österreich haben folgende Resultate ergeben [Nussbaumer 1994 (b), Hasler et al. 1994]:

Bei der Verbrennung von **unbelasteten Holzbrennstoffen** in handbeschickten und automatischen Feuerungen wurden PCDD/F-Emissionen von **0.004 bis 0.88 ng TE/Nm<sup>3</sup>** (bei 11 Vol.-% O<sub>2</sub>) gefunden (Tabelle 3.4). Der höchste Wert wurde in einer Altholzfeuerung ermittelt, die vor dem Einsatz mit naturbelassenem Holz gereinigt wurde. Da der Wert von 0.88 ng TE/Nm<sup>3</sup> im Vergleich zu anderen Messungen mit naturbelassenem Holz unerwartet hoch ist, wird nicht ausgeschlossen, dass die vorherige Kontamination der Anlage durch die Altholzverbrennung trotz Reinigung zu dem hohen Wert beigetragen hat [Good et al. 1994]. Wenn tatsächlich der Memory-Effekt verantwortlich für die unerwartet hohen Dioxinmissionen in dieser Untersuchung ist, ist somit davon auszugehen, dass eine konventionelle Reinigung von Kessel und Wärmeüberträger allein nicht ausreichend ist zur sicheren Verhinderung einer anschliessenden De-novo -Synthese.

In Untersuchungen auf einer Versuchsanlage mit Vorofenfeuerung, Keramikfilter und SCR-Entstickung konnte gezeigt werden, dass zum einen eine massive **Dioxinbildung im Filter** bei rund 300°C eintritt und dass zum andern eine erhebliche **Dioxinzerstörung im Katalysator** möglich ist (Tabelle 3.5). Gleichzeitig zeigt dieser Vergleich, dass sowohl für naturbelassenes Holz als auch für Spanplatten Dioxinmissionen unter 0,1 ng TE/Nm<sup>3</sup> im Rohgas erreicht wurden, während bei gleicher Versuchsanordnung und vergleichbaren Verbrennungsbedingungen **mit Altholz eine rund 20-fach erhöhte Dioxinmission** auftrat.

Bei der Verbrennung von **Altholz** in Rostfeuerungen wurden typische Werte **um 2 ng TE/Nm<sup>3</sup>** ermittelt bei einer Bandbreite von typischerweise **zwischen 1 bis 10 ng TE/Nm<sup>3</sup>** (ohne weitere Massnahmen) bzw. insgesamt zwischen 0,03 bis 18 ng TE/Nm<sup>3</sup> (Tabelle 3.7). Der niedrigste Werte wurde in einer Feuerung mit nachgeschalteter SNCR-Kammer gefunden und ist somit nicht stellvertretend für heutige Holzfeuerungen. Der höchste Wert stammt von einer Feuerung < 500 kW ohne Abgasreinigung, welche die Anforderungen und Grenzwerte zur Verbrennung von Altholz nicht erfüllt.

Tabelle 3.6 zeigt eine Zusammenfassung von Messdaten von Holzbrennstoffen und Altholz.

Bei einer Praxisuntersuchung an 12 automatisch beschickten Holzfeuerungen in der Holzindustrie in Deutschland wiesen rund **70% PCDD/F-Emissionen unter 0,1 ng TE/Nm<sup>3</sup>** (zum Teil deutlich unter diesem Wert) auf, während **15% zwischen 0,1 und 0,5 ng TE/Nm<sup>3</sup>** und **15% über 0,5 ng TE/Nm<sup>3</sup>** aufwiesen (Bild 3.1, [Strecker 1994]). Als Bezugswert ist bei dieser Untersuchung bei 7 Anlagen nach 1 BIMSCHV 13 Vol.-% O<sub>2</sub> angenommen, bei den restlichen 5 Anlagen nach 4 BIMSCHV dagegen 11 Vol.-% O<sub>2</sub>.

Eine weitere Praxismessung an 20 gewerblichen Holzfeuerungen in Deutschland zeigte mit einer Ausnahme für **naturbelassenes Holz PCDD/F unter 1 ng TE/Nm<sup>3</sup>**, in den meisten Fällen jedoch unter **0,1 ng TE/Nm<sup>3</sup>** (bei 13 Vol.-% O<sub>2</sub>) (Bild 3.2, [Baumbach et al. 1994]). Die Ausnahme ist möglicherweise auf einen Memory-Effekt zurückzuführen, da wahrscheinlich zu einem früheren Zeitpunkt

imprägniertes Holz mitverbrannt wurde. Mit **Holz und unbehandelten Spanplattenresten** wurden **PCDD/F-Emissionen unter 1 ng TE/Nm<sup>3</sup>** gefunden. Bei **Mitverbrennung von behandeltem Holz** betragen die PCDD/F-Emissionen zwischen **rund 1 bis über 10 ng TE/Nm<sup>3</sup>**.

Eine neuere Untersuchung zeigte für **naturbelassenes Holz PCDD/F-Emissionen um 0.5 ng TE/Nm<sup>3</sup>** (bei 11 Vol.-% O<sub>2</sub>) in einer Unterschubfeuerung, während in einer Vorofenfeuerung um ein mehrfaches tiefere Werte, nämlich von **< 0.001 ng TE/Nm<sup>3</sup> bis 0.015 ng TE/Nm<sup>3</sup>** gefunden wurden (Tabelle 3.4, [Strecker et al. 2001]).

Nebst der PCDD/F-Fracht im Abgas wird teilweise auch die Belastung der Aschen und Ablagerungen untersucht. Der PCDD/F-Gehalt in den festen Verbrennungsrückständen ist einerseits entscheidend für die Beurteilung der Verwendungs- oder Entsorgungsmöglichkeiten der Aschen. Zum anderen besteht zum Teil ein Interesse, aus Analysen von Aschen oder Ablagerungen allenfalls eine missbräuchliche Verbrennung von Altholz oder Abfall nachzuweisen. Aus diesem Grund wurde an der EMPA Dübendorf als orientierenden Untersuchung eine Reihe von Russproben aus dem Kamin von Holzfeuerungen analysiert, bei denen in acht von zehn Fällen unerlaubte Brennstoffe vermutet wurden, während in zwei Fällen von naturbelassenem Holz und Papier zum Anfeuern ausgegangen wurde. Die Resultate zeigen, dass generell hohe bis sehr hohe PCDD/F-Gehalte gefunden wurden (d.h. wesentlich höhere Werte als bei Zyklonasche von naturbelassenem Holz, wo oft wenige ng TE pro kg gefunden werden), (Tabelle 3.3 [Zennegg 2003]). Da die Proben aus unterschiedlichen Feuerungen stammen und keine Brennstoffanalysen vorliegen, erlauben die Resultate keine detaillierte Bewertung, sie weisen jedoch auf einen grossen Bereich der PCDD/F-Gehalt mit einer Bandbreite um rund einen Faktor 100 hin. Obwohl der niedrigste Wert aus einer Probe von naturbelassenem Holz stammt und der höchste Wert bei Mitverbrennung von Altholz und Papier gefunden wurde, ist keine sichere Zuordnung der weiteren Proben möglich.

Tabelle 3.3 PCDD/F-Gehalte in Kaminablagerungen („Russproben“) aus Holzfeuerungen unter 70 kW sortiert nach PCDD/F-Gehalt [Zennegg 2003].

Nr.	Brennstoff	[ng TE/kg Russ]
3	Holz naturbelassen, Papier zum anzünden	360
5	Restholz, Altholz (beschichtetes Holz), Kunststoff, Karton	910
8	Holz naturbelassen, Papier zum Anheizen	1'300
1	Holz naturbelassen, Altholz, Papier, Karton, z.T. Haushaltabfall	1'700
9	Restholz, Altholz	2'100
10	Holz naturbelassen, Restholz, Papier, Karton, Haushaltabfälle	2'500
6	Restholz, Altholz, Haushaltabfall, Kehricht	4'200
4	Restholz, Altholz (beschichtetes oder verleimtes Holz)	5'600
2	Holz naturbelassen, Restholz, Altholz, Alupapier, Kunststoff	19'000
7	Holz naturbelassen, Altholz, Papier (grosse Mengen)	22'000

Tabelle 3.4 Emissionen von polychlorierten Dioxinen und Furanen im Reingas bei der Verbrennung von **Holz-brennstoffen** und beim Grillieren auf Holzkohle. Bezugsgrösse: 11 Vol.-% O<sub>2</sub>, trockenes Abgas bei Normbedingungen; Toxizität gemäss NATO-CCMS; \* Probenahme vor einem Keramikfilter bei ca. 350°C; \*\* Feuerung wurde einige Tage zuvor mit Altholz betrieben, danach gereinigt und mit naturbelassenem Holz betrieben; n.b. = nicht bestimmt. [Nussbaumer 1994 (b)]. Quellen: [1]: [Hasler et al. 1993] [2]: [Bröker et al. 1992] [3]: [Strecker und Marutzky 1993], [4]: [Nussbaumer et al. 1993], [5]: [Wilken et al. 1993] [6]: [Good et al. 1994], [7]: [Wurst et al. 1991], [8]: [Strecker et al. 2001].

Feuerungstyp	Leistung	Brennstoff, Anordnung	Lit.	$\lambda$ [ - ]	CO [mg/Nm <sup>3</sup> ]	PCDD/F	
						im Reingas [ng TE/Nm <sup>3</sup> ]	
Cheminéeofen offen	6 kW	Buchenscheite	[1]	13.1	7400	0.080	
	geschlossen	Buchenscheite	[1]	3.3	4700	0.130	
	offen	n.b. Holzkohle	[1]	6.0	24000	0.035	
Offener Kamin	n.b.	Buchenscheite	[2]	50	n.b.	0.090	
Stückholzkessel	35 kW	Buchenscheite	[1]	1.7	1000	0.024	
	35 kW	Buchenscheite	[1]	1.4	12800	0.043	
	35 kW	Buchenscheite	[2]	8.2	n.b.	0.080	
Vorofenfeuerung	35 kW	Fichtenspäne	[3]	2.0	150	0.015	
	35 kW	Fichtenspäne	[3]	2.2	190	0.016	
	150 kW	Holzschnitzel	[4]	3.6	420	0.083*	
	150 kW	Holzschnitzel	[4]	1.2	4100	0.217*	
	150 kW	Cl-freie Spanplatten	[4]	2.9	80	0.095	
	150 kW	Cl-freie Spanplatten	[4]	1.2	3800	0.030	
	65 kW	Fichte/Kiefer, Vollast	[8]	2.6	250	< 0.001	
	65 kW	Fichte/Kiefer, Mittellast	[8]	2.7	260	0.015	
Unterschubfeuerung	110 kW	Waldschnitzel	[1]	2.3	1700	0.267	
	230 kW	Fichtenspäne	[5]	6.8	2400	0.303	
	230 kW	Fichtenspäne	[5]	8.8	3990	0.498	
	250 kW	Fichte, Ist	[8]	1.6	90	0.49	
	250 kW	Fichte, Gewölbe	[8]	2.0	38–168	0.51–0.68	
	250 kW	Fichte, Regelung	[8]	1.8	106	0.28	
	250 kW	Fichte/CKB 3:1	[8]	1.8	76	0.14	
	250 kW	Spanplatten, sulfatg., Ist	[8]	1.6	95	0.79	
	250 kW	Spanplatten, s., Gewölbe	[8]	2.0	80–104	0.29–0.79	
	250 kW	Spanplatten, s., Regelung	[8]	2.0	138	0.12	
	Rostfeuerung	450 kW	Holzschnitzel	[6]	2.0	70	0.880**
		2 MW	Rindenschnitzel	[7]	n.b.	n.b.	0.019
16 MW		Rindenschnitzel	[7]	n.b.	n.b.	0.006	
Einblasfeuerung	9.6 MW	Fichtenspäne	[5]	1.8	49	0.004	
	9.6 MW	Fichtenspäne	[5]	1.8	37	0.006	

Tabelle 3.5 Gehalte an PCDD/F bei der Verbrennung von Holz, UF-Spanplatten und Altholz in einer Vorofenfeuerung mit Rost. Werte im Rohgas entsprechen Emissionen ohne Sekundärmassnahmen zur Staubabscheidung und Abgasentstickung. Zum Vergleich sind Werte nach einem Keramikfilter und nach einem SCR-Katalysator in Low Dust-Schaltung aufgeführt und die entsprechenden Temperaturen angegeben. Da das Filter nahe des Optimums für die De-novo-Synthese betrieben wurde, findet über das Filter eine erhebliche Bildung statt, während im Katalysator eine Zerstörung erreicht wird [Nussbaumer 1994 (b)].

	11 Vol.-% O <sub>2</sub>	Holz	UF-Spanplatten	Altholz
<b>PCDD/PCDF im Rohgas</b>	<b>[ng TE/Nm<sup>3</sup>]</b>	<b>0.083</b>	<b>0.095</b>	<b>17.76</b>
PCDD/PCDF nach Filter	[ng TE/Nm <sup>3</sup> ]	0.836	2.947	78.25
PCDD/PCDF im Reingas	[ng TE/Nm <sup>3</sup> ]	0.052	0.189	8.18
Temperatur Keramikfilter	[°C]	330	300	300
Temperatur Katalysator	[°C]	240	230	230

Tabelle 3.6 PCDD/F-Emissionen bei der Verbrennung verschiedener Brennstoffe. Zusammenstellung nach [Nussbaumer 1994 (b)]. Bezugsgrösse: 11 Vol.-% O<sub>2</sub>, trockenes Abgas bei Normbedingungen; Toxizität gemäss NATO-CCMS. a) mit SNCR, b) Anlage nicht LRV-konform für Altholz, c) Einzelmessung. Quellen: [1]: [Hasler et al. 1993] [2]: [Bröker et al. 1992] [3]: [Strecker und Marutzky 1993], [4]: [Nussbaumer et al. 1993], [5]: [Wilken et al. 1993] [6]: [Good et al. 1994], [7]: Brunner und Pröll 1991], [8]: [Hasler und Nussbaumer 1994].

Brennstoff	Lit.	PCDD/F [ng TE/Nm <sup>3</sup> ]	
		min.	max.
Stückholz	[1,2]	0.02	0.13
Holzschnitzel (unbelastet)	[1,5,6]	0.004	0.88
Altholz	[4,6,8]	0.03 <sup>a),b)</sup>	18.0 <sup>c)</sup>
Chlor-/Schwermetallfreie Spanplatten	[4]	0.03	0.10
PVC- oder NH <sub>4</sub> Cl-haltige Spanplatten	[3,5,7]	0.05	12.28
PCP-haltige Spanplatten	[3,7]	0.21	5.14

Tabelle 3.7 Emissionen von polychlorierten Dioxinen und Furanen im Reingas bei der Verbrennung von **Altholz** in unterschiedlichen Feuerungssystemen. Zusammenstellung nach [Nussbaumer 1994 (b)]. Bezugsgrösse: 11 Vol.-% O<sub>2</sub>, trockenes Abgas bei Normbedingungen; Toxizität gemäss NATO-CCMS. Spalte LRV (Luftreinhalte-Verordnung): – Anlage nicht LRV-konform für Altholz (kein Filter, oder CO/HC-Grenzwerte überschritten), + Anlage LRV-konform für Altholz. 1) C-Gehalt Flugstaub = 4 Gew.-%, 2) Feuerung wie bei 1), jedoch Ein/Aus-Betrieb; C-Gehalt Flugstaub = 25 Gew.-%, Abkürzungen: KF = Keramikfilter; Kat. = Katalysator; SCR = Selective Catalytic Reduction; SNCR = Selective Non Catalytic Reduction; Ca = Calciumhydroxid; Ca/C = Calciumhydroxid/Aktivkohle (Sorbalit; 7 Gew.-% Herdofenkoks); ZWS = Zirku-lierende Wirbelschicht. Quellen: [1]: [Nussbaumer et al. 1993], [2]: [Brunner und Pröll 1991], [3]: [Hasler und Nussbaumer 1993], [4]: [Good et al. 1994], [5]: [Hasler und Nussbaumer 1994], [6]: [Blessing et al. 1991]

LRV	Feuerungssystem	Abgasreinigung	Lit	$\lambda$	CO [mgNm <sup>3</sup> ]	PCDD/F [ngTENm <sup>3</sup> ]
–	150 kW Prototyp-	Kat., KF (SCR High Dust)	[1]	2.6	455	2.83
–	Vorofenfeuerung	Kat., KF (SCR High Dust )	[1]	4.1	729	0.74
–		KF, Kat. (SCR Low Dust )	[1]	3.5	105	8.18
–		KF, Kat. (SCR Low Dust )	[1]	1.9	58	2.51
–		SNCR	[1]	1.5	52	0.03
–	300 kW Festbettvergaser	keine	[2]	1.2	< 10	0.12
–	mit Zyklonbrenner	keine	[2]	1.2	< 10	0.15
–	410 kW Vorofen	Zyklon	[3]	2.1	345	18.0
–	450 kW Rostfeuerung	SNCR/Zyklon (ohne DENOX)	[4]	2.4	30	1.87
–		SNCR/Zyklon (mit DENOX)	[4]	2.6	50	1.57
+	850 kW Rostfeuerung <sup>1)</sup>	Zyklon/Gewebefilter (Ca)	[3]	2.0	70	2.70
+		Zyklon/Gewebefilter (Ca/C)	[5]	2.3	73	2.04
+	1.8 MW Rostfeuerung <sup>2)</sup>	Zyklon/Elektrofilter	[3]	2.0	510	9.57
+	12 MW Wirbelschicht	k.A.	[6]	k.A.	k.A.	0.10
+	17.5 MW ZWS	Zyklon/Elektrofilter	[3]	1.8	2	0.71
+		Zyklon/Elektrofilter	[3]	1.8	2	0.73

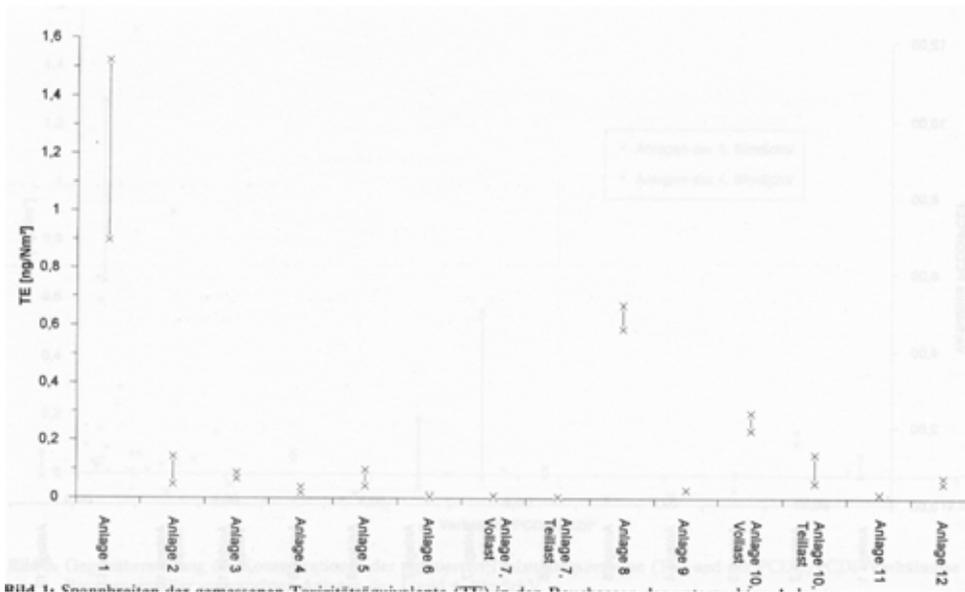


Bild 3.1 PCDD/F-Gehalt von Praxismessungen an 12 Holzfeuerungen (Angaben zu Anlagen 1 bis 7 nach 1. BIMSCHV bei 13 Vol-% O<sub>2</sub>, 8 bis 12 nach 4. BIMSCHV bei 11 Vol-% O<sub>2</sub>) [Strecker 1994].

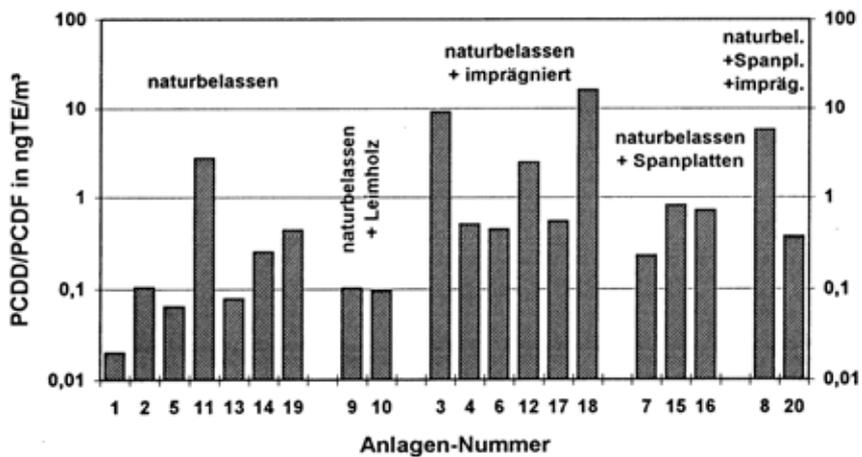


Bild 3.2 PCDD/F-Gehalt (bei 13 Vol-% O<sub>2</sub>) bei Praxismessungen an 20 gewerblichen Holzfeuerungen mit verschiedenen Brennstoffen [Baumbach et al. 1994].

### 3.3 Dioxine von Heizungen mit Holz, Öl und Gas

Die vergleichsweise tiefen Dioxinemissionen bei der Verbrennung von naturbelassenem Holz wurden in einigen Untersuchungen bestätigt. Beispielsweise wurden an der Universität Stuttgart von [Pfeiffer et al. 2000] an verschiedenen **Holzöfen in Prüfstandsmessungen** Werte zwischen **0,014 und 0,076 ng TE/Nm<sup>3</sup>** (bei 13 Vol.-% O<sub>2</sub>) gefunden (Tabelle 3.8). Im Vergleich dazu weisen Feuerungsanlagen mit Heizöl und Erdgas zwar lediglich Emissionen zwischen 0,021 und 0,0142 ng TE/Nm<sup>3</sup> (bei 3 Vol.-% O<sub>2</sub>) auf. Die höchsten gefundenen Werte für Öl und Gas sind damit aber annähernd auf dem gleichen Niveau wie die tiefsten der Holzfeuerungen. Die häufige Meinung, dass Öl- und Gasfeuerungen keine Dioxinemissionen aufweisen, ist somit falsch.

Die von [Launhardt et al. 1998 und 2000] an der TU München an handbeschickten **Holzfeuerungen in Prüfstandsmessungen** durchgeführten Untersuchungen weisen im Vergleich dazu deutlich tiefere Dioxinemissionen auf, nämlich zwischen rund **0,002 und 0,028 ng TE/Nm<sup>3</sup>** (bei 13 Vol.-% O<sub>2</sub>). Allerdings hat sich bei der Untersuchung von Launhardt herausgestellt, dass das verwendete Holz einen sehr tiefen Chlorgehalt von rund 10 bis 16 mg/kg aufwies ([Launhardt et al. 1998] (Tab. 17)). In einer automatischen Feuerung wurde mit Fichtenschnitzeln ein Mittelwert von **0,051 ng TE/Nm<sup>3</sup>** (bei 13 Vol.-% O<sub>2</sub>) gefunden [2002].

Resultate von **Praxismessungen an 21 Holzöfen** in Österreich zeigen Werte zwischen rund **0,002 und 8 ng TE/Nm<sup>3</sup>** (bei 13 Vol.-% O<sub>2</sub>) [Boos et al. 2000]. Diese in der Praxis gefundene Bandbreite über mehr als drei Zehnerpotenzen unterstreicht die Problematik der Quantifizierung von Dioxinemissionen. Die tiefsten gefundenen Werte stimmen mit einzelnen Prüfstandsmessungen überein, während die Höchstwerte typischen Emissionen von Altholz oder Abfall entsprechen. Aus diesem Grund wird vermutet, dass die hohen Werte mindestens teilweise auf eine vorgängige Kontamination der Anlage zurückzuführen sind. Falls der Memory-Effekt für alle hohen PCDD/F-Emissionen mit naturbelassenen Brennstoffen verantwortlich ist, muss aus den Messungen mit überraschend hohen Werten auf einen erheblichen Missbrauch der Holzfeuerungen geschlossen werden. Wenn dagegen der Memory-Effekt bei dieser Praxisuntersuchung in Österreich mit Sicherheit ausgeschlossen werden könnte, müsste davon ausgegangen werden, dass selbst naturbelassenes Holz zu sehr hohen Dioxinemissionen führen kann.

Tabelle 3.8 PCDD/F-Emissionsfaktoren von Haushalterungen mit Heizöl, Erdgas und Holz in Prüfstandsmessungen [Pfeiffer et al. 2000]

Brennstoff	Bezugsgrösse	PCDD/F [ng TE/Nm <sup>3</sup> ]	Bemerkungen
Heizöl	3 Vol.-% O <sub>2</sub>	0,0030 – 0,0110	
Erdgas	3 Vol.-% O <sub>2</sub>	0,0021 – 0,0142	Keine Korrelation zwischen Verbrennungstechnik und PCDD/F erkennbar
Holz	13 Vol.-% O <sub>2</sub>	0,014 – 0,076	Einfache Feuerungen (Holzöfen) mit hohen Emissionen an CO (2'000 – 6'000 mg/m <sup>3</sup> ) und VOC (55 – 710 mg/m <sup>3</sup> ). Korrelation zwischen Heizlast und PCDD/F erkennbar.
	3 Vol.-% O <sub>2</sub>	0,032 – 0,171	Werte umgerechnet auf Bezugswert von Heizöl und Erdgas

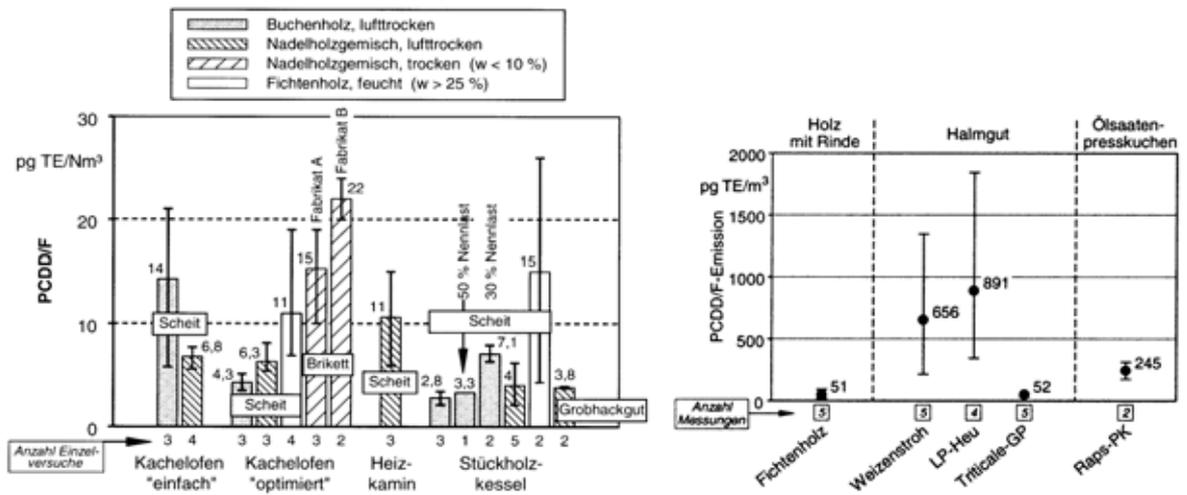


Bild 3.3 PCDD/F-Emissionen verschiedener Holzfeuerungen bei Prüfstandsmessungen. Links: Handbeschickte Feuerungen mit Holzbrennstoffen von [Launhardt et al. 1998], rechts automatisch beschickte Feuerung mit Fichtenholz im Vergleich zu Halmgut. Alle Angaben bei 13 Vol-% O<sub>2</sub>.

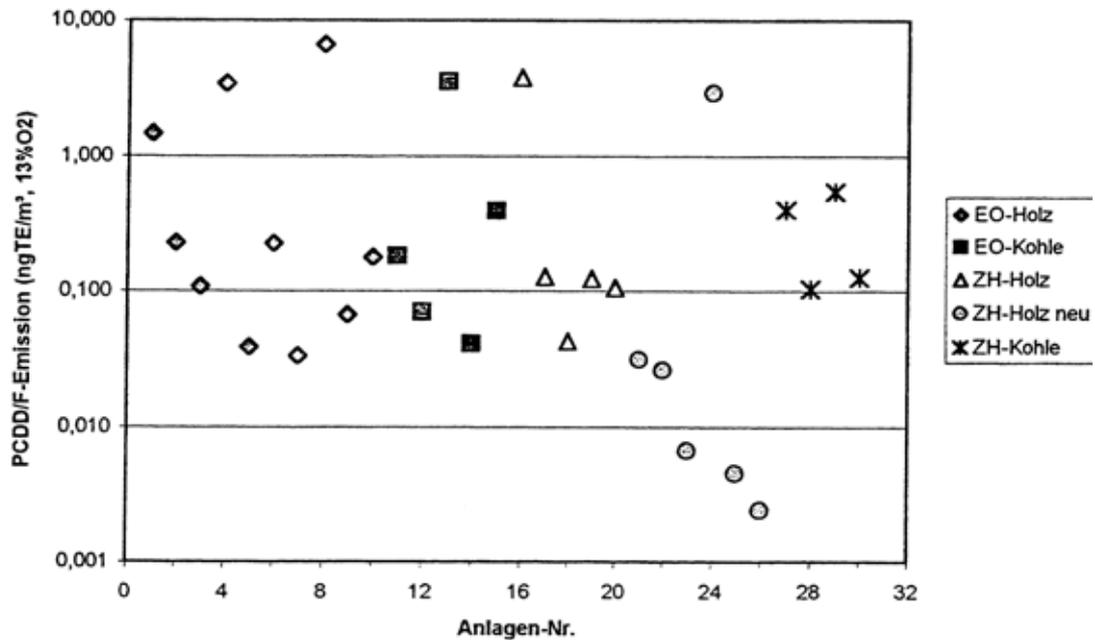


Bild 3.4 PCDD/F-Emissionen von 32 Heizungsanlagen bei Praxismessungen in Österreich. EO = Einzelofen, ZH = Zentralheizung, ZH-neu = Zentralheizung moderner Bauart (Stückholzkessel mit Gebläse und Nachbrennkammer, automatische Holzschneitzelfeuerung, Pelletfeuerung [BOOS ET AL. 2000]).

### 3.4 Emissionen der privaten Abfallverbrennung in Holzfeuerungen

Bei der illegalen Abfallverbrennung wird Abfall entweder allein oder in Mischung mit Holz oder einem anderen Stützbrennstoff verbrannt. Zur Abschätzung der Emissionen ist nebst der Art der Abfallsammensetzung deshalb auch von Bedeutung, welchen Einfluss eine allfällige Mischung mit einem Stützbrennstoff hat. Für das Abfallsortiment ist davon auszugehen, dass ein Teil der illegalen Entsorger eine Vorsortierung vornehmen, indem grössere unbrennbare Teile aus Materialien wie Glas oder Metall ausgeschieden werden. Als brennbare Abfälle bieten sich dagegen Papier und Karton an (auch mit Farben bedruckt oder mit Kunststoffen beschichtet), ebenso Gegenstände aus Kunststoff und Holz sowie Verbundgegenstände aus mehreren Materialien.

Eine orientierende Dioxinmessung wurde von [Hasler et al. 1993] an einem Stückholzofen durchgeführt und hat mit Abfall (ausschliesslich Brennbares aus Abfall) einen Emissionswert von **114 ng TE/Nm<sup>3</sup>** (bei 13 Vol.-% O<sub>2</sub>) ergeben (Tabelle 3.9).

Tabelle 3.9 PCDD/F-Emissionen bei der Verbrennung in einem Stückholzofen nach [Hasler et al. 1993].

Brennstoff	PCDD/F [ng TE/Nm <sup>3</sup> ] bei 13 Vol.-% O <sub>2</sub>
Naturbelassenes Holz	0.019–0.104
Brennbarer Abfall	114
Holzkohle mit Grillgut	0.028

Umfangreiche Emissionsmessungen an PAK, PCDD/F und Staub bei der Verbrennung von Gemischen von Holz mit ausgewählten Abfallstoffen in einem optimierten Kachelofen wurden in der Untersuchung von [Launhardt et al. 1998] durchgeführt (Tabelle 3.10). Bei der Interpretation der Messresultate ist zu beachten, dass Kunststoff in Mischung mit naturbelassenem Holz eingesetzt wurde, wobei der Gewichtanteil 2,8% für chlorfreie Kunststoffe sowie 2,9% bis 6,5% für PVC betrug. Im weiteren wurden Messungen mit ausgewählten Abfallholzsportimenten durchgeführt.

Die Messungen an einem optimierten Kachelofen zeigen folgende Trends auf (Tabelle 3.10):

- Die Verbrennung von naturbelassenem Holz ohne Zugabe weiterer Stoffe führt insgesamt mit Abstand zu den tiefsten Emissionen an Staub (55 mg/Nm<sup>3</sup> bei 13 Vol.-% O<sub>2</sub>) und PAK (1.2 mg/Nm<sup>3</sup>) sowie – mit Ausnahme der Zugabe von chlorfreien Kunststoffen – an PCDD/F (0.005 ng TE/Nm<sup>3</sup>).
- Die Zugabe von Kunststoffen in Anteilen unter 7 Gew.-% oder von Bahnschwellen, aber auch die alleinige Verbrennung von Hopfenstangen oder lackierten Fensterstöcken führt zu einem Anstieg der Staubemissionen um einen Faktor 3 bis 9.
- Die Zugabe von Kunststoffen führt zu einer Erhöhung der PAK-Emissionen um einen Faktor 10 bis 20. Auch Hopfenstangen, Verpackungsmaterial und Fensterstöcke führen zu deutlich erhöhten

PAK-Emissionen. Die mit Abstand höchsten PAK-Emissionen von rund 80 mg/Nm<sup>3</sup> ergeben sich durch die Zugabe von 50% Bahnschwellen.

Diese Resultate unterstreichen die Bedeutung folgender Luftreinhaltevorschriften:

- Die Mitverbrennung von Abfall in Holzfeuerungen führt bereits in kleinen Mengen zu einem drastischen Anstieg umweltrelevanter Schadstoffe. Dies gilt nicht nur für Kunststoffe, sondern auch für oft als vergleichsweise harmlos eingestuftes Papier, das im vorliegenden Fall eine Mischung aus Zeitungspapier, Karton und Hochglanzprospekten umfasste, die in der Arbeit von Launhardt als Verpackungsmaterial bezeichnet wird.
- Halogenierte Stoffe wie PVC sowie mit Teer imprägnierte Hölzer wie Bahnschwellen sind als Siedlungsabfall zu behandeln und in Altholzfeuerungen gemäss LRV nicht zugelassen. Die hohen PCDD/F-Emissionen von PVC sowie die hohen PAK-Emissionen der Bahnschwellen zeigen, dass eine besondere Kontrolle dieser Abfallhölzer sinnvoll ist.

In Bezug auf PCDD/F sind die Messungen von Launhardt mit naturbelassenen Brennstoffen auf einem vergleichsweise tiefen Niveau. Allerdings ist zu beachten, dass es sich um Prüfstandsmessungen handelt, so dass eine allfällige Grundbelastung der Feuerung zum Beispiel durch zum Anzünden verwendetes, beschichtetes oder bedrucktes Papier weitgehend ausgeschlossen werden kann, während bei Praxismessungen ein entsprechender Artefakt auch bei Verwendung von naturbelassenem Holz nicht sicher ausgeschlossen werden kann.

Die Mischung aus Holz und PVC zeigt Dioxinmissionen auf, die auch für Altholzfeuerungen typisch sind. Es ist davon auszugehen, dass typisches Altholz eher etwas weniger PVC bzw. Chlor enthält als die vorliegende Mischung, dafür höhere Gehalte an Metallen wie Kupfer aufweisen kann. Daneben können in Kessel und Abgasreinigung von Altholzfeuerungen auch völlig andere Verhältnisse zur De-novo-Synthese herrschen als im untersuchten Kachelofen. Der von [Hasler et al. 1993] gefundene hohe Dioxingehalt bei Verbrennung von Brennbarem aus dem Abfall deutet darauf hin, dass durch alleinige Abfallverbrennung noch höhere Werte als durch Zumischung von PVC möglich sind. Aufgrund der vorliegenden Messergebnisse kann allerdings nicht mit Sicherheit beurteilt werden, ob eine separate Verbrennung von Abfall und Holz anstelle einer Mischverbrennung in Bezug auf Dioxine vorteilhaft, neutral oder nachteilig ist. Ein allfälliger nachteiliger Effekt ist dadurch denkbar, dass bereits durch Zugabe geringer Abfallmengen eine Art Sättigungskonzentration von PCDD/F bzw. deren Vorläufer erreicht wird, was zu höheren Gesamtemissionen der Mischverbrennung im Vergleich zu einer je separaten Verbrennung führen könnte. Die vorliegenden Resultate lassen dazu allerdings keine sichere Beurteilung zu.

Daneben wurde auch der Einfluss verschiedener Feuerungen untersucht, wobei als Brennstoff naturbelassenes Buchenholz eingesetzt wurde (Tabelle 3.11). Die PAK-Emissionen sind im einfachen Kachelofen um einen Faktor 6,3 höher, im Stückholzkessel dagegen um einen Faktor 17 tiefer als im optimierten Kachelofen, wobei zu beachten ist, dass die Angaben in Tabelle 3.11 nicht auf TE bezogen sind. Der gleiche Trend ist auch bezüglich CO-Gehalt im Abgas zu erkennen, allerdings weniger stark ausgeprägt als bei PAK. Im weiteren führt der einfache Kachelofen zu mehr als dreimal höheren PCDD/F, während im Stückholzkessel vergleichbare Werte wie im optimierten Kachelofen gefunden wurden. Beim Vergleich der Dioxinmissionen ist zu beachten, dass in einem Kessel infolge des Wärmeüberträgers auf Wasser unterschiedliche Bedingungen bezüglich De-novo-Synthese herrschen

können als in einem Ofen. Die Bedeutung des Kessels wird dadurch bestätigt, dass die Wärmetauscherasche im Kessel mehr als zehnmals höhere Dioxinkonzentrationen aufweist als in den Kachelöfen, während bei der Feuerraumasche ein umgekehrter Trend feststellbar ist (Tabelle 3.12).

Aufgrund dieser Resultate ist grundsätzlich auch für die Abfallverbrennung ein Trend zu höheren Gehalten an organischen Verbindungen bei schlechteren Verbrennungsbedingungen zu erwarten. Die Faktoren können allerdings aufgrund des Brennstoffeinflusses von den mit Holz gefundenen abweichen.

Tabelle 3.10 PAK, PCDD/F und Staub bei der Verbrennung von Holz, Mischungen aus Holz mit Kunststoff sowie Abfallholz in einem optimiertem Kachelofen nach [Launhardt et al. 1998]. PAK = Summenwert von 19 Einzelverbindungen nach EPA 610. Reihenfolge der Brennstoffe geordnet nach zunehmenden PCDD/F-Emissionen.

Holz = naturbelassenes Stückholz

Kunststoffe ohne PVC = PE, PP und PS

Papier = Zeitungspapier, Karton und Hochglanzprospekte.

Brennstoff	Emission bei 13 Vol.-% O <sub>2</sub> [mg/Nm <sup>3</sup> ]	PAK [mg/Nm <sup>3</sup> ]	PCDD/F [ng TE/Nm <sup>3</sup> ]	Staub [mg/Nm <sup>3</sup> ]
Holz		1.20	0.005	55
Holz + 2,8% Kunststoff ohne PVC		13.04	0.005	142
Hopfenstangen (salzimprägniert)		8.79	0.019	154
Holz + 36%–41% Papier		4.39	0.177	76
Holz + 50% Bahnschwellen (teerimpr.)		82.77	0.588	406
Fensterstock (lackiert, behandelt)		2.69	2.906	158
Holz + 2,9%–6,5% PVC		26.73	6.337	321

Tabelle 3.11 PAK, PCDD/F und Staub bei der Verbrennung von Buchenholz, in drei verschiedenen Feuerungstypen nach [Launhardt et al. 1998]. Anmerkungen: Kachelofen „einfach“: Ältere konventionelle Bauart mit oberem Abbrand. Kachelofen „einfach“: Neuere Bauart mit oberem Abbrand mit verbesserter Lufteinmischung und definierter Brennzone. Stückholzkessel: Neuere Bauart mit unterem Abbrand und Verbrennungsregelung mit Lambda-Messung. \*Achtung: Die PCDD/F-Werte bei diesem Vergleich sind im Originalbericht nicht auf TE bezogen und deshalb nicht vergleichbar mit anderen Zahlenwerten der Untersuchung. Zum Vergleich sind die TE-Werte im vorliegenden Bericht zusätzlich als TE angegeben nach Angaben von [Launhardt 2003].

Feuerung	Emission bei 13 Vol.-% O <sub>2</sub>	Lambda	PAK [mg/Nm <sup>3</sup> ]	PCDD/F [ng/Nm <sup>3</sup> ]*	PCDD/F [ngTE/Nm <sup>3</sup> ]	Staub [mg/Nm <sup>3</sup> ]	CO [mg/Nm <sup>3</sup> ]
Kachelofen „einfach“		3.8	6.30	0.514	0.014	87	5026
Kachelofen „optimiert“		4.7	1.00	0.147	0.0043	51	2390
Stückholzkessel		2.1	0.06	0.172	0.0028	34	340

Tabelle 3.12 PCDD/F und PAK-Gehalte der Aschen bei der Verbrennung von Buchenholz in drei verschiedenen Feuerungstypen nach [Launhardt et al. 1998]. \*Achtung: Die PCDD/F-Werte bei diesem Vergleich sind im Originalbericht nicht auf TE bezogen und deshalb nicht vergleichbar mit anderen Zahlenwerten der Untersuchung. Zum Vergleich sind die TE-Werte im vorliegenden Bericht zusätzlich als TE angegeben nach Angaben von [Launhardt 2003].

Feuerung	Feuerraumasche (Feinfraktion)			Wärmetauscherasche		
	PAK (EPA)	PCDD/F	PCDD/F	PAK (EPA)	PCDD/F	PCDD/F
	[mg/kg TM]	[ng/kg TM]*	[ng TE/kg TM]	[mg/kg TM]	[ng/kg TM]*	[ng TE/kg TM]
Kachelofen „einfach“	0.5	437	20	79	262	6.5
Kachelofen „optimiert“	0.3	64	0.82	n.b.	181	3.9
Stückholzkessel	4.6	200	4.6	24	3407	88

### 3.5 Emissionen der privaten Abfallverbrennung im Freien und in Fässern

Nebst der Abfallverbrennung in Holzfeuerungen kommen auch offene Feuer zum Einsatz. Insbesondere für Altholz und Baustellenrestholz ist dies auch auf Baustellen, Deponien und in 1. August-Feuern verbreitet. Baurestholz und Bauabfälle werden vielerorts auf der Baustelle in einem offenen Brandplatz oder in einer Lastwagen-Mulde verbrannt. Abfälle werden aber auch auf Grillplätzen oder in Grillstellen im Garten verbrannt. Zur regelmässigen, unerlaubten Abfallverbrennung kommen oft auch einfache Einrichtungen wie zum Beispiel leere Fässer zum Einsatz.

Bild 3.5 zeigt eine alltägliche Situation der privaten Abfallverbrennung im ländlichen Raum in einem Fass, in dem ein- bis zweimal wöchentlich sämtlicher brennbarer Abfall entsorgt wird. Da das Fass direkt neben dem Miststock und der Güllefassung steht, ist davon auszugehen, dass die Asche zusammen mit Mist oder Gülle auf die Felder ausgetragen wird. Wie aufgrund der Asche zu erkennen ist, wird eine Vorsortierung des Abfalls vorgenommen, indem grössere unbrennbare Teile wie Konservendosen oder Glasflaschen ausgeschieden werden.

Demgegenüber zeigt Bild 3.6 einen grösseren offenen Brandplatz, der auf zwei Seiten von Mauern begrenzt wird und sich rund 50 m neben einem Hotel- und Restaurantkomplex befindet. Wie aus den Rückständen hervorgeht, werden in diesem Fall nebst brennbaren Gegenständen des täglichen Haushaltabfalls (darunter Kunststoffflaschen) auch ganze Möbel und Matratzen verbrannt.

Grössere offene Feuer sind auch bei verschiedenen traditionellen Anlässen Brauch, in der Schweiz zum Beispiel am Nationalfeiertag. Auch bei diesen Gelegenheiten ist verbreitet, dass Altholz oder Abfälle mit verbrannt werden. Das Beispiel in Bild 3.7 zeigt ein vorbereitetes 1. August-Feuer, das sich ausschliesslich aus Altholz zusammensetzt.



Bild 3.5 Typische Situation im Hinterhof im ländlichen Gebiet von einem Hof, auf dem alle brennbaren Abfälle ein- bis zweimal wöchentlich verbrannt werden. Von oben nach unten: Gesamtansicht: Fass im Hinterhof angrenzend an Weide und mit direkter Entwässerung in Güllesammeltank unter dem Miststock. Mitte: Fass. Unten: Asche im Fass. Fotos: Th. Nussbaumer 14.4.03. Ort: Ländlicher Raum im Kanton Bern.



Bild 3.6 Offene Verbrennung bei einem Hotel/Restaurant im ländlichen Raum am Rand des Parkplatzes in einer offenen Halde. Wie aus den Verbrennungsrückständen hervorgeht, werden hier auch grössere Gegenstände wie Matratzen und ganze Möbel verbrannt, daneben aber auch Alltagsabfall wie am Beispiel der Deckel von Kunststoffflaschen zu erkennen ist Fotos: Th. Nussbaumer 25.5.03. Ort: Ländlicher Raum in Frankreich an der Grenze zur Schweiz.



Bild 3.7 Vorbereitung des 1. August-Feuers mit Altholz auf einem Parkplatz eines Alpenpasses. Foto: Th. Nussbaumer, 1.8.2003

In den USA ist die Abfallverbrennung nicht landesweit geregelt, sondern lediglich in einzelnen staatlichen Verordnungen. In einigen Staaten ist die unkontrollierte Verbrennung von Abfall nach wie vor erlaubt [Lighthall und Kopecky 2000], obwohl sie in den meisten Modellen zur Abfallbehandlung nicht erfasst ist [Fullerton und Kinnaman 1995]. Da die eigene Abfallverbrennung ökonomisch attraktiv ist, wird deshalb ein erheblicher Anteil des Abfalls auf diese Art entsorgt, wobei oft leere Fässer eingesetzt werden. Daneben existieren allerdings auch Anleitungen zum Selbstbau entsprechender Feuerstellen. Über die Menge der legalen privaten Abfallverbrennung sind keine genauen Angaben bekannt. Für Illinois, wo die unkontrollierte Abfallverbrennung erlaubt ist, liegt jedoch eine Schätzung vor. Diese weist für 800'000 Personen eine tägliche Abfallmenge von 550 Tonnen aus, was rund 250 kg Abfall pro Person und Jahr entspricht, die auf diese Art entsorgt wird. Diese Menge entspricht gleichzeitig in etwa der Kapazität einer grossen Kehrichtverbrennungsanlage.

### 3.6 Messungen an einem Fass

Aufgrund der grossen Aktualität sind in den USA mehrere Untersuchungen durchgeführt und dabei Schadstoffe wie CO, VOC, PM, HCl, HCN, PCB, PAK und PCDD/F in Verbrennungsversuchen ermittelt worden. Erste Einzeluntersuchungen wurden im Auftrag von regionalen Umweltschutzämtern sowie von der Environmental Protection Agency (EPA) durchgeführt [WLSSD 1992, EPA 1994]. Eine umfassende und systematische Untersuchung zur Abfallverbrennung in einem Fass wurde später von der EPA selbst durchgeführt [Lemieux 1997] und anschliessend noch vertieft [Lemieux et al. 2003]. In einem Dioxininventar von 1998 wurde von der EPA ein Dioxinwert von **140 ng TE/kg Abfall** (umgerechnet rund **22 ng TE/Nm<sup>3</sup> Abgas** trocken bei 13 Vol.-% O<sub>2</sub>) als erste Schätzung festgelegt. Zur Umrechnung der Emissionswerte pro kg Abfall werden in der vorliegenden Arbeit folgende Annahmen getroffen:

- Abfall = 50% Biomasse (CH<sub>1,4</sub>O<sub>0,7</sub>) + 30% Unbrennbares + 20% Wasser
- 1 kg Biomasse ergibt rund 10 Nm<sup>3</sup> Abgas trocken bei 11 Vol.-% O<sub>2</sub>
- somit ergibt 1 kg Abfall 5 Nm<sup>3</sup> Abgas trocken bei 11 Vol.-% O<sub>2</sub>
- Werte pro kg Abfall **dividiert durch 5** ergeben Werte pro Nm<sup>3</sup> Abgas trocken bei 11 Vol.-% O<sub>2</sub>.
  
- Für eine Normierung auf 13 Vol.-% O<sub>2</sub> anstelle von 11 Vol.-% O<sub>2</sub> ist eine Division durch **1,25** notwendig ( (21–11)/ (21–13) ). Während Emissionswerte gemäss Luftreinhalte-Verordnung für Holzfeuerungen unter 70 kW auf 13 Vol.-% O<sub>2</sub>, gilt für Holzfeuerungen über 70 kW (also zum Beispiel Daten von Altholzfeuerungen) eine Bezugsgrösse von 11 Vol.-% O<sub>2</sub>. Aus diesem Grund werden auch in der vorliegenden Studie beide Bezugsgrössen verwendet.

Für eine exakte Umrechnung müssten die Zusammensetzung des Abfalls und der Abgase exakt bekannt sein. Trotz Unsicherheiten und Schwankungen ist davon auszugehen, dass die vorgeschlagene Umrechnung zu einer Unsicherheit in der Grössenordnung von weniger als 20% führt und somit im Zusammenhang mit der Beurteilung von PCDD/F-Werten nicht relevant ist, da bei PCDD/F bei im Prinzip identischen Versuchsbedingungen um mehr als eine Grössenordnung unterschiedliche Werte gefunden werden (z.B. [Lemieux et al. 2003]).

Mit weiteren systematischen Untersuchungen sollte für die EPA ein gesicherter Wert evaluiert und die Einflüsse von Brennstoff und Verbrennungsbedingungen aufgezeigt werden.

In der Arbeit von Lemieux wurde Wert gelegt auf die Abbildung praxisnaher Bedingungen der Fassverbrennung und einer sicheren Erfassung der gesamten Abgasfracht sowie der umgesetzten Brennstoffmasse. Um eine ausreichende Luftzufuhr zu gewährleisten, wurde das Fass mit 208 l (55 Gal.) Inhalt 5 cm oberhalb des Bodens umlaufend mit 12 Löchern von rund 2 cm Durchmesser versehen. In mehreren Versuchen wurden Abfallmengen zwischen 6,4 kg und 13,6 kg verbrannt [Lemieux 1997]. Die Probenahme durch Sammeln der Abgase mit einem Umlenklech und über einen Verdünnungstunnel mit konstantem Volumenstrom zeigte eine Hauptverbrennungsphase von jeweils rund 20 bis 30 Minuten auf, in der eine Temperatur von 200°C überschritten und maximale Temperaturen von rund 300°C bis 500°C gemessen wurden. Diese Phase war gleichzeitig verbunden mit der Hauptmassenabnahme von rund 60% bis 70% der Gesamtmasse. Der maximale, gemessene CO<sub>2</sub>-Gehalt von lediglich rund 0,2 Vol.-% wurde jeweils nach rund 20 Minuten Brenndauer (flaming phase) erreicht. (Dazu im Widerspruch steht allerdings, dass bei einer Messung kurz nach dem Anfeuern der O<sub>2</sub>-Gehalt auf rund 18 Vol.-% absank; ansonsten betrug er jedoch nahezu konstant rund 21 Vol.-%).

Anschliessend an die Hauptverbrennungsphase erfolgte eine rund 30 bis 40 Minuten dauernde Phase des langsamen Ausglimmens (smoldering phase) bei tiefen Temperaturen, verbunden mit einer nur noch sehr geringfügigen Massenabnahme. Das Verhalten des Abbrands entspricht somit im Grundsatz dem typischen Chargenabbrand, wie er aus handbeschickten Feuerungen und aus Thermogravimetrie-Untersuchungen bekannt ist. Aufgrund der Versuchsanordnung wird jedoch eine Verbrennung mit unzureichender Luftzumischung und sehr tiefen Verbrennungstemperaturen erreicht. Die in der Flamme gemessenen Temperaturen zeigen gleichzeitig auf, dass die Messung im Abgas nicht dem Luftüberschuss in der Flamme entspricht. Um 500°C zu erzielen, muss in der Flamme ein äquivalenter CO<sub>2</sub>-Gehalt von mindestens 4 Vol.-% erreicht werden. Da maximal 0,2 Vol.-% gemessen wurden, erfolgte im Verdünnungstunnel eine Verdünnung in der Grössenordnung von mindestens einem Faktor 20.

In der ersten Studie wurde die eingesetzte Abfallart unterschieden zwischen dem Typus des „Recycler“ und des „Nicht-Recycler“. Während im ersten Fall rezyklierbares Material wie Glas, Konservendosen und Papier ausgeschieden wurde, wurde im zweiten Fall sämtlicher Haushaltabfall ohne Ausortierung verbrannt. Für beide Abfallarten werden in der Arbeit von Lemieux sehr hohe Schadstoffgehalte ausgewiesen. Für PCDD/F und PAK sind die Werte mehr als vier Zehnerpotenzen höher als in einer modernen Kehrrechtverbrennungsanlage, für Chlorbenzol und VOC gar mehr als sechs Zehnerpotenzen (Tabelle 3.13, Tabelle 3.14). Die Emissionswerte von Lemieux sind allerdings auch rund zehnmal höher als in einer früheren EPA-Untersuchung ([EPA1994], siehe auch [Lighthall und Kopecky 2000]), in der im Vergleich zu einer Kehrrechtverbrennungsanlage lediglich zwischen einer und zwei Zehnerpotenzen höhere Emissionen ausgewiesen werden. Lemieux begründet dies mit der besseren Probenahme bei seinen Messungen, die eine sichere Erfassung der gesamten Emissionsfracht sicherstellen sollte. Die um rund eine Zehnerpotenz unterschiedlichen Schadstoffgehalte der zwei EPA-Studien unterstreichen dennoch die grosse Bandbreite und Unsicherheit solcher Daten. Bei den Daten der ersten Untersuchung von Lemieux ist zu berücksichtigen, dass die nicht normierte Masse an PCDD/F angegeben wird und keine Angabe als TE erfolgt, da in der Analyse keine Unterscheidung der Einzelisomere erfolgte. In der zweiten Versuchsreihe wird für die Umrechnung von Gesamtmasse auf TE bei der Fassverbrennung ein **Faktor zwischen rund 40 und 150**, meist um 100, ausgewiesen (Tabelle 3.16). Zur Abschätzung der Grössenordnung an TE können deshalb die **PCDD/F-Werte der Fassverbrennung rund durch 100 dividiert** werden.

Aufgrund einer Hochrechnung der Daten von Lemieux wird aufgezeigt, dass bereits einige wenige Haushalte (z.B. jeder Zehntausendste) gleich hohe Emissionen an organischen Verbindungen verursachen wie sämtliche Kehrichtverbrennungsanlagen zusammen. Je nach Stoffgruppe und Abfallart emittieren zwischen einem und zehn Haushalten mit privater Abfallverbrennung die gleichen Mengen PCDD/F wie eine grosse Kehrichtverbrennungsanlage. Im weiteren wird darauf hingewiesen, dass aufgrund der geringen Kaminhöhe eine starke Kontamination der direkt umgebenden Böden erfolgt, was vor allem für spielende Kinder eine grosse Gefährdung darstellt. Gleichzeitig können Tiere und Nahrungsmittel beim Anbau auf diesen Böden kontaminiert werden und so in die Nahrungsmittelkette gelangen. Eine sehr hohe Kontamination der Böden mit PCDD/F wurde auch in einer Untersuchung auf Böden in der Umgebung einer offenen Abfallverbrennung auf einer Deponie in Jordanien nachgewiesen [Alawi et al. 1996].

Tabelle 3.13 Toxische organische Emissionen bei der Abfallverbrennung im Fass im Vergleich zu einer modernen Kehrichtverbrennungsanlage [Lemieux 1997]. Achtung: PCDD/F sind nicht als TE angegeben.

[µg/kg Abfall]	Offene Verbrennung			KVA	Fass/KVA	
	Recycler		Nicht-Rec.			
	Mittel	Test 1	Test 2			
PCDD	46.7	88	5	38.25	0.0016	
PCDF	222.9	404	41	6.05	0.0019	
PCDD/F	270	492	46	44	0.0035	> 10 <sup>4</sup>
Chlorbenzole	1'007'450			424'150	1.16	0.5–1 10 <sup>6</sup>
PAK	23'974.7			66'035.65	16.58	> 10 <sup>3</sup>
VOC	2'052'500			4'277'500	1.17	> 2 10 <sup>6</sup>

Tabelle 3.14 Toxische organische Emissionen bei der Abfallverbrennung im Fass im Vergleich zu einer modernen Kehrichtverbrennungsanlage. Daten nach [Lemieux 1997], umgerechnet pro Nm<sup>3</sup> Abgas bei 11 Vol.-% O<sub>2</sub>. Annahme: 1 kg Abfall ergibt 5 Nm<sup>3</sup> Abgas trocken bei 11 Vol.-% O<sub>2</sub>. Achtung: PCDD/F sind nicht als TE angegeben.

		Offene Verbrennung			KVA	
		Recycler		Nicht-Rec.		
		Mittel	Test 1	Test 2		
PCDD/F	[ng/Nm <sup>3</sup> ]	43'200	78'700	7'400	7'000	0.56
Chlorbenzole	[mg/Nm <sup>3</sup> ]	161'000			67'900	0.19
PAK	[mg/Nm <sup>3</sup> ]	3'800			10'600	2.65
VOC	[mg/Nm <sup>3</sup> ]	328'000			684'000	0.19

Von Lemieux werden auch die Unterschiede zwischen dem Recycler und Nicht-Recycler diskutiert. Dabei ist vor allem zu beachten, dass für den Recycler höhere Gehalte an chlorierten Schadstoffen gefunden werden, was auf zwei Ursachen zurückgeführt werden kann. Zum einen weist der Recycler-

Abfall einen höheren PVC-Gehalt auf, da PVC nicht recycelt wird und somit eine Aufkonzentrierung durch Entnahme chlorfreier Abfälle erfolgt. Da somit eine unterschiedliche Bezugsmasse eingesetzt wird, ist die Vorsortierung nicht a priori nachteilig und die Zahlenwerte sind entsprechend zu interpretieren. Zum anderen werden mit dem vorsortierten Abfall tiefere Verbrennungstemperaturen erzielt, da sämtliches Papier, das sonst zu einem hohen Heizwert beiträgt, entfernt wurde. Im Vergleich zur Verbrennung in technischen Anlagen ist der Unterschied der beiden Fassverbrennungsarten allerdings nicht entscheidend. Im weiteren ist auch zu beachten, dass sich der hohe Mittelwert an PCDD/F beim Recycler aus zwei Einzelmessungen ergibt, die zu drastisch unterschiedlichen Werten führen. Der Wert von Test 2 ist dabei vergleichbar mit der Messung des Nicht-Recyclers.

Als Grobschätzung (d.h. mit einem geschätzten Umrechnungsfaktor von 100 zur Bestimmung von TE) ergeben sich damit für den Nicht-Recycler PCDD/F-Emissionen von **7 ng TE/m<sup>3</sup>** bei 13 Vol.-% O<sub>2</sub> und für den Recycler **zwischen 7 und 80 mit einem Mittelwert um 40 ng TE/m<sup>3</sup>**.

Die neuesten Untersuchungen von [Lemieux et al. 2003] ergänzen die ersten Messungen durch folgende zusätzliche Faktoren:

- PCDD/F werden als TE ausgewiesen. Zusätzlich werden auch PCB gemessen und als TE ausgewiesen (obwohl diese Angabe als unsicher gilt).
- Die Abfallzusammensetzung wurde aufgrund von Erhebungen im Staat New York nach Tabelle 3.15 möglichst genau festgelegt. Im weiteren wurde ein Referenzabfall bestimmt mit einem Anteil von 0,2 Gew.-% Chlor. Da typischer Abfall rund 0,5 Gew.-% Chlor enthält, entspricht dies der Annahme, dass im Haushalt der Grossteil der Kunststoffe aussortiert und nicht der Verbrennung zugeführt wird.
- Das Fass wurde vor dem ersten Versuch sandgestrahlt, um Artefakte durch Farben oder Rückstände zu verhindern. Zwischen den Versuchen wurde das Fass geleert und gereinigt, jedoch nicht sandgestrahlt.
- In Ergänzung zu der als Basisversuch insgesamt sieben mal wiederholten Messung mit Referenzabfall erfolgten folgende Variationen: Abfallmenge (doppelt), Wassergehalt (nass), komprimierter Abfall, 0%, 1%, 7.5% PVC als organisches Chlor, CaCl<sub>2</sub> als anorganisches Chlor sowie erhöhter Kupfergehalt.
- Im weiteren wurden in einigen Versuchen drei Verbrennungsabschnitte unterschieden, indem die Probenahme auf dreimal 30 Minuten aufgeteilt wurde. Da in diesen Versuchen die Flammenphase meist rund 30 bis 35 Minuten dauerte (je nach Brennstoff), ist davon auszugehen, dass die erste Messphase der Flammenphase entspricht und die dritte Messphase der Glimmphase. In der zweiten Messphase ist dagegen eine Überschneidung der Verbrennungsphasen möglich.

Die wichtigsten Resultate von [Lemieux et al. 2003] sind in Tabelle 3.16 und Bild 3.8 zusammengefasst. Den Einfluss der Verbrennungsphase zeigt Bild 3.9. Die Untersuchung kommt zu folgenden Schlussfolgerungen:

- Die sieben Referenzversuche führen zu PCDD/F-Emissionen im Bereich von 9 bis 148 ng TE/kg Abfall (rund **1,4 bis 24 ng TE/Nm<sup>3</sup>** bei 13 Vol.-% O<sub>2</sub>). Bei weitgehend gleichen Versuchsbedingungen resultierten somit Unterschiede um einen Faktor 16, also **mehr als eine Grössenordnung**.

- Der Mittelwert der Referenzversuche beträgt 73 ng TEQ/kg Abfall (rund **12 ng TE/Nm<sup>3</sup>** bei 13 Vol.-% O<sub>2</sub>), der Durchschnittswert 76,8 ng TEQ/kg Abfall (rund 12,3 ng TE/Nm<sup>3</sup> bei 13 Vol.-% O<sub>2</sub>). (Die Unterschiede zwischen a) Mittel und b) Durchschnittswert ergeben sich durch unterschiedliche Bestimmung, a) Einzelverbindungen mitteln und TE bestimmen bzw. b) TE jedes Versuchs bestimmen und mitteln). Der (physikalisch sinnvollere) Mittelwert kann als Anhaltswert dienen für übliche Abfallverbrennungsbedingungen im Fass.
- Wegen der grossen Bandbreite der Referenzversuche gehen die Autoren davon aus, dass unter typischen Bedingungen die meisten üblichen Abfallzusammensetzungen in die geringfügig nach oben erweiterte Bandbreite zwischen 9 bis 308 ng TE/kg Abfall fallen.
- Bei sehr hohem Chlorgehalt wurde ein drastischer Anstieg der PCDD/F-Emissionen gefunden, d.h. mit 7,5% PVC um rund zwei Zehnerpotenzen im Vergleich zum Referenzversuch. Diese Beobachtung ist im Widerspruch zu anderen Untersuchungen, bei denen eine Sättigung von Chlor bereits bei normalem Abfall beobachtet wurde (siehe Kapitel 2.4). Die extrem hohen PCDD/F-Werte bei Versuchen mit erhöhtem Gehalt an Chlor und Kupfer weisen darauf hin, dass zur Abschätzung der Dioxinmissionen mit einer riesigen Bandbreite gerechnet werden muss. Bei Berücksichtigung aller Messwerte beträgt der Bereich der Messwerte zwischen 2 und 6'655 ng TEQ/kg Abfall (rund **0,3 bis 1'060 ng TE/Nm<sup>3</sup>** bei 13 Vol.-% O<sub>2</sub>). (Da auch der erhöhte PVC-Anteil für einzelne reale Situationen nicht unrealistisch ist, ist die dazu im Widerspruch stehende Beurteilung der Autoren im vorgenannten Punkt nicht vollumfänglich verständlich.) Es ist deshalb davon auszugehen, dass allein aufgrund der grossen Variabilität der Emissionswerte bei Dioxininventaren eine sehr grosse Unsicherheit (unter Umständen um weit mehr als eine Zehnerpotenz) resultiert.
- Organisches und anorganisches Chlor zeigte vergleichbare Potenz zur Bildung von PCDD/F.
- Komprimierter Abfall, erhöhte Abfallmenge im Fass sowie nasser Abfall führten zu höheren PCDD/F-Emissionen.
- In den meisten Fällen wurde die Hauptfracht der PCDD/F während der **Glimmphase** emittiert.
- Die Gesamtfracht an PCB ist meist rund 200 mal grösser als an PCDD/F, dennoch ist der TE von PCB lediglich rund 5% des TE der PCDD/F.

Aufgrund dieser Resultate ist die **Fassverbrennung in den USA als grösste quantifizierbare Quelle** von PCDD/F identifiziert worden, wobei ihr Anteil auf 23% der Gesamtemissionen geschätzt wird. Aufgrund der Beobachtung, dass insbesondere während des Glimmbrands extrem hohe PCDD/F-Emissionen gebildet werden, wird allerdings auch vermutet, dass **Glimmbrände in brennenden Abfallhalden und Deponien** eine erhebliche Dioxinquelle darstellen, die bis anhin nicht erfasst oder unterschätzt wird.

Daneben liefert die Untersuchung auch mehrere unklare Resultate. So führen zum Beispiel die zwei Versuche mit erhöhtem Kupfergehalt zu einem extrem hohen und einem sehr tiefen Wert. Der sehr tiefe Wert kann allenfalls darauf zurückgeführt werden, dass die geringe zugefügte Kupfermenge schlecht verteilt war und somit keine relevante Wirkung entfalten konnte. Angesichts der zwei Einzelversuche ist jedoch keine gesicherte Erklärung möglich.

Tabelle 3.15 Zusammensetzung der Abfallproben für die Versuche zur Abfallverbrennung in einem Fass [Lemieux et al. 2003].

<b>Waste Category</b>	<b>Waste Description</b>	<b>Target wt %</b>
Paper	Newspaper, books, office paper	32.8
	Magazines and junk mail	11
	Corrugated cardboard, Kraft paper	7.6
	Paperboard, milk cartons, drink boxes	10.3
Plastic resin	Polyethylene terephthalate (PET) #1, soda bottles	0.6
	High-density polyethylene (HDPE) #2, detergent bottles, pieces	6.6
	Polyvinyl chloride (PVC) #3, schedule 40 pipe	0.2
	Polystyrene (PS) #6, food trays	0.1
	Mixed #7, Poly-Fil polyester	0.1
Food	Frozen processed potatoes	5.7
Textile/leather	Rubber and leather sneakers	3.7
Wood	Chipboard, plywood	1.1
Glass/ceramics	Bottles, jars	9.7
	Broken ceramics, flower pots	0.4
Metals (ferrous)	Iron (cans), dog food cans	7.3
Metals (nonferrous)	Aluminum cans, foil, soda cans	1.7
	Wire, Cu pipe, batteries	1.1
<b>Total</b>		<b>100</b>

*Note:* Inorganic Cl tests were conducted with CaCl<sub>2</sub>-saturated newspapers (using Pre-stone Driveway Heat) such that [Cl] = 7.5 wt %. HDPE #2 = 3.3 wt %, 224.53 g; PVC = 0 wt %, 0 g; iron cans = 3.3 wt %, 224.53 g; the 0 wt % PVC test consisted of HDPE #2 = 6.7 wt %, 455.86 g; PVC = 0 wt %, iron cans = 7.4 wt %, 503.49 g; the high Cu mix test consisted of bottles/jars = 8.7 wt %, 591.94 g; iron cans = 6.4 wt %, 435.45 g; wire, Cu pipe, batteries = 3 wt %, 204.12 g.

Tabelle 3.16 PCDD/F- und PCB-Emissionen der Abfallverbrennung verschiedener Proben in einem Fass [Lemieux et al. 2003]. Alle Angaben in [ng/kg Abfall] bzw. [ng TEQ/kg Abfall], wobei TEQ nach WHO 1998 (PCB geschätzt).

Run	Description	TEQ <sub>DF</sub>	Total		PCB Total
			PCDD + PCDF	TEQ <sub>PCB</sub>	
A	Baseline	139	11,887	0.03	136,663
B	Baseline	84	4,601	6.61	181,712
C	Baseline	25	1,756	0.01	123,877
K	0% PVC	2	306	0.01	75,411
D	Baseline	9	599	0.02	66,869
L	1% PVC	242	12,095	13.8	148,354
M	1% PVC	179	10,940	0.06	88,452
O	7.5% PVC	3,543	248,037	137.5	493,899
P	7.5% PVC	6,655	425,247	282.6	817,758
E	Baseline	148	14,418	0.04	120,698
S	0% PVC	28	2,792	NM	NM
T	CaCl <sub>2</sub>	610	55,392	NM	NM
U	CaCl <sub>2</sub>	934	79,549	NM	NM
Q	High Cu	2,725	252,536	NM	NM
W	Wetted	253	18,679	NM	NM
G	Compressed	358	28,213	NM	NM
X	Baseline	61	4,521	NM	NM
Z	Double	40	1,744	NM	NM
AA	Compressed	9	562	NM	NM
Y	High Cu	19	1,428	NM	NM
AC	Baseline	50	2,823	NM	NM
AD	Wetted	992	51,714	NM	NM
AH	Open	61	4,760	NM	NM
AF	Double	251	10,217	NM	NM
AE	Double	231	17,504	NM	NM

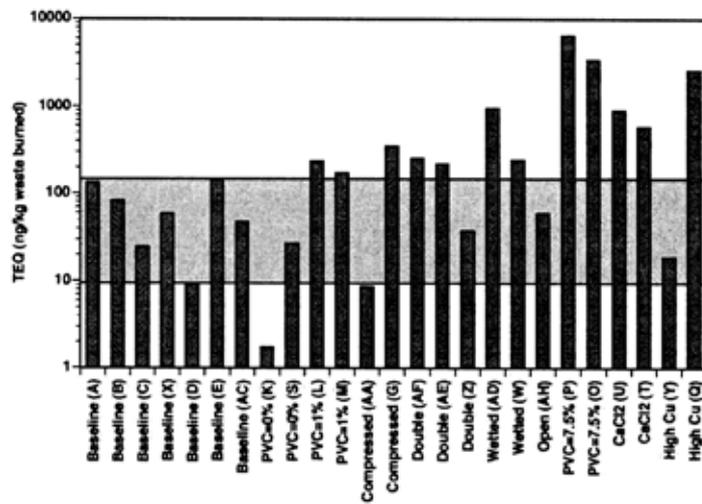


Bild 3.8 PCDD/F-Emissionen der Abfallverbrennung verschiedener Proben in einem Fass [Lemieux et al. 2003]. Alle Angaben in [ng TEQ/kg Abfall]. Der graue Bereich entspricht der Variabilität des Referenzversuchs von 9 bis 148 ng TEQ/kg Abfall.

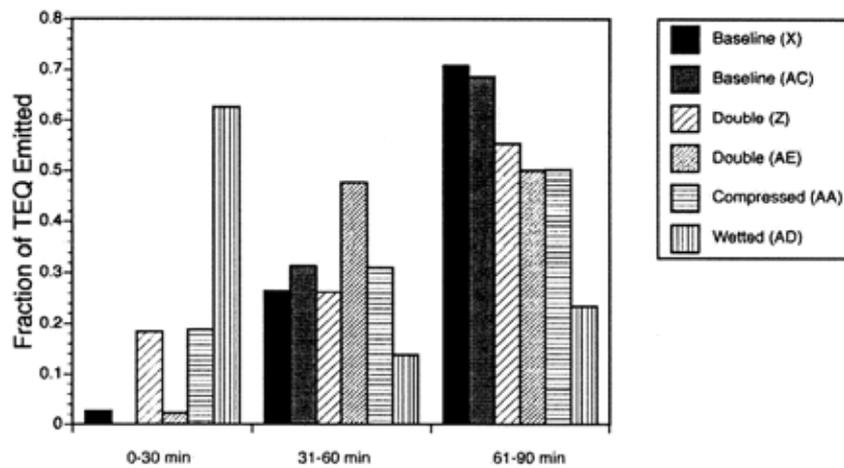


Bild 3.9 Aufteilung der PCDD/F-TEQ während je 30 Minuten bei der Abfallverbrennung verschiedener Proben in einem Fass für sechs ausgewählte Versuche [Lemieux et al. 2003].

### 3.7 Messungen an einem offenen Feuer

Bei der Holzernte und der Waldpflege fällt minderwertiges Holz in Form von Ästen, Reisig und Faulholz an, das auch als Schlagabraum bezeichnet wird und für eine höherwertige Nutzung ungeeignet ist. Solcher Schlagabraum wird oft in offenen Feuern im Wald verbrannt, wobei für die Schweiz von einer Menge von rund 63'000 Tonnen pro Jahr ausgegangen wird [Stettler und Grünenfelder 1996]. Schlagabraum weist meist einen hohen Wassergehalt auf. Da es schwierig zu entzünden ist werden oft alte Reifen oder Benzin als unerlaubte Anzündhilfen eingesetzt. Um die Auswirkung der offenen Verbrennung sowie der Anzündhilfen zu beurteilen, wurde in der Schweiz vor einigen Jahren eine Untersuchung durchgeführt, in der die Emissionen eines offenen Waldfeuers gemessen wurden. Dabei wurde das Anzünden mit Papier und trockenem Holz verglichen mit dem Anzünden mit einem Autoreifen und der Zugabe von Benzin und Öl [Bührer und Hofer 1995]. Zur Erfassung der Abgase des offenen Feuers wurde ein Metallkonus mit kaminartigem Aufsatz verwendet (Bild 3.10). Die Versuchsanordnung ist damit vergleichbar mit derjenigen der Fassverbrennung. Im Vergleich zu einer Messung an einer technischen Anlage ergeben sich grössere Unsicherheiten, unter anderem auch bei der Umrechnung von Emissionsdaten, da die Abgase erheblich verdünnt werden.



Bild 3.10 Versuchsanordnung zur Emissionsmessung an einem offenen Waldfeuer bei der Verbrennung von Schlagabraum mit einer Feuerungsleistung von rund 500 kW [Stettler und Grünenfelder 1996].

Die Messungen zeigen, dass die Verbrennung von feuchtem Holz mit einem Wassergehalt von rund 50% zu hohen Emissionen an Staub, Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffen führen [Mohn 2000]. Zudem führte das Anzünden mit einem Reifen zu einer Erhöhung der Emissionen an Kohlenmonoxid um 15%, an Kohlenwasserstoffen um 50% und an Staub um 300%. Bei der Verbrennung des Holzes in einer technischen Anlage gleicher Leistung, nämlich rund 500 kW, müssten Emissionsgrenzwerte eingehalten werden, die im offenen Feuer teilweise um mehr als einen Faktor 5 überschritten wurden. Die Untersuchung bestätigt damit die Tatsache, dass eine offene Verbrennung aus Gründen der Luftreinhaltung bedenklich ist und daneben auch wegen der ungenutzten Ressourcenvernichtung verhindert werden sollte.

In Bezug auf die PCDD/F-Emissionen zeigen die Untersuchungen dagegen kein einheitliches Resultat. So waren die PCDD/F-Emissionen im Abgas bei der Messung mit Reifen tiefer als ohne Reifen, während der PCDD/F-Gehalt in der Asche wesentlich höher lag (Tabelle 3.17). Beim Vergleich ist allerdings zu beachten, dass die Messungen zu einem Zeitpunkt abgebrochen wurden, als der CO<sub>2</sub>-Gehalt noch nicht signifikant abgesunken war. Dies deutet darauf hin, dass die Ausglimmphase bei der Dioxinprobenahme nicht erfasst wurde. Da aus den weiter oben diskutierten Untersuchungen hervor geht, dass zum Beispiel im Fass die Glimmphase hauptverantwortlich ist für die Dioxinmission, lässt die Messung keine sichere Beurteilung der Gesamtfracht zu. Insbesondere weist die Erhöhung des Dioxingehalts in der Asche um mehr als einen Faktor 25 darauf hin, dass erhöhte Dioxinmissionen während der Glimmphase nicht ausgeschlossen werden können.

Unter Berücksichtigung dieser Einschränkung der Aussagekraft des Vergleichs mit und ohne Reifen zeigen diese Messungen ein mögliches Emissionsniveau von offenen Feuern auf. Messungen in offenen Feuern mit anderem Abfall als dem vorliegend eingesetzten Reifen liegen dagegen nicht vor.

Tabelle 3.17 PCDD/F-Emissionen in offenem Waldfeuer mit feuchtem Holz (3 bis 4 Monate im Wald, ca. 50% Wassergehalt). [Bührer und Hofer 1995].

PCDD/F		Anzünden mit Holz und Papier	Anzünden mit Reifen und Benzin/Öl
im Abgas	[ng TE/Nm <sup>3</sup> ] bei 11 Vol.-% O <sub>2</sub>	1.27	0.67
	[ng TE/Nm <sup>3</sup> ] bei 13 Vol.-% O <sub>2</sub>	1.0	0.54
in der Asche	[ng/kg]	9.9	260

## 4 Korrelationen zwischen Schadstoffen

### 4.1 Kohlenmonoxid

Der Einfluss der Ausbrandbedingungen wurde beispielsweise für Holz und Spanplatten in einer Vorofenfeuerung in der Schweiz untersucht [Nussbaumer et al. 1993]. Dabei wurde zwar ein Trend zu höheren PCDD/F-Gehalten bei höheren CO-Emissionen für identische Brennstoffe und unter sonst vergleichbaren Bedingungen aufgezeigt (Bild 4.11). Gleichzeitig zeigt der Messwert von Altholz in der gleichen Feuerung jedoch, dass aufgrund des CO-Gehalts keine Aussage zu Dioxinemissionen abgeleitet werden darf, da wegen der unterschiedlichen Herkunft von CO und PCDD/F vollkommen andere Verhältnisse herrschen.

Dies wird auch durch zahlreiche weiteren Untersuchungen bestätigt. So zeigt eine Feldmessung an verschiedenen Feuerungsanlagen von [Schmoekel et al. 1997], dass allein aufgrund des CO-Gehalts keine Aussage zu PCDD/F möglich ist (Bild 4.12). Dagegen ist zwischen CO und PAK ein eindeutiger Trend erkennbar, obwohl es sich um unterschiedliche Feuerungen und Brennstoffe handelt (Bild 4.12). In einer Vorofenfeuerung resultierte durch verschiedene Lastzustände unterschiedliche Niveaus an Emissionen, wobei zwischen PAK und Kohlenmonoxid ein klarer Trend erkennbar ist (Bild 4.13, [Strecker et al. 2001]). In der gleichen Untersuchung wurde zudem bei Variation der Einstellungen und Feuerraumgestaltung von zwei Feuerungen in teilweise ein gegenläufiger Effekt von PCDD/F und PAK beobachtet.

Ein Trend zwischen PAK und CO ist auch in Bild 4.17 von [Launhardt et al. 2000] erkennbar. Allerdings ist zu beachten, dass diese Korrelation, obwohl klar erkennbar, bereits eine Bandbreite von zwei Zehnerpotenzen umfasst. Das bedeutet, dass bei identischem CO-Gehalt dennoch um einen Faktor 100 unterschiedliche PAK-Werte möglich sind.

Praxismessungen von [Strecker 1994] und von [Baumbach et al. 1994] sowie die Untersuchung von [Launhardt et al. 1998] bestätigen ebenfalls, dass zwischen CO und PCDD/F allein keine verwertbare Korrelation besteht (Bild 4.14, Bild 4.16, Bild 4.20, Bild 4.23).

### 4.2 Chlorierte aromatische Verbindungen

Da chlorierte aromatische Verbindungen als Vorläufer zur Dioxinbildung wirken können, wird oft auch der Zusammenhang zwischen solchen Verbindungen und PCDD/F untersucht. Im Vordergrund stehen dabei einzelne chlorierte Benzolverbindungen (z.B. Pentachlorphenol) oder die Summe mehrerer oder aller chlorierter Benzolverbindungen sowie einzelne und mehrere chlorierte Phenolverbindungen. Sowohl für Einzelverbindungen als auch für Summen können meist eindeutige Korrelationen gefunden werden, zum Beispiel Bild 4.18, Bild 4.19, Bild 4.20. Auch die Abfallverbrennung im Fass zeigt eine Abhängigkeit zwischen Chlorbenzolen und PCDD/F [Lemieux 1997]. Es existieren deshalb zahlreiche Ansätze zur Modellierung oder Abschätzung von PCDD/F aufgrund von einfacher messbaren chlorierten Vorläufersubstanzen (eine Übersicht dazu gibt z.B. [Lavric 2001]). Allerdings ist zu beachten, dass wiederum selbst bei eindeutig erkennbaren Korrelationen als typische Bandbreite der Abhängigkeit etwa ein Faktor 100 berücksichtigt werden muss. Da einige der zitierten Messungen entweder

an einer einzigen Verbrennungsanlage und teilweise mit einem einzigen Brennstofftyp durchgeführt worden sind, kann die effektive Bandbreite zudem noch erheblich grösser sein.

Bei einer Praxisuntersuchung von automatischen Holzfeuerungen mit Waldholz, Restholz und Altholz in der Schweiz, wurden nebst PCDD/F auch die Summe der polychlorierten Biphenyle (PCB) bestimmt [Mohn 2000]. Wie Bild 4.21 zeigt, weisen die PCB-Emissionen eine Bandbreite um eine Zehnerpotenz auf, während die PCDD/F-Emissionen eine Bandbreite von vier Zehnerpotenzen umfassen. Drei Anlagen weisen mit Werten unter  $0.1 \text{ ng TE/m}^3$  (bei 11 Vol.-%  $\text{O}_2$ ) tiefe PCDD/F-Emissionen auf. Die zwei tiefsten Werte stammen von den zwei einzigen Anlagen, die mit naturbelassenem Holz betrieben werden, der dritte Wert stammt von Einwegpalletten. Alle übrigen Anlagen wurden mit Restholz oder Altholz betrieben (obwohl nicht alle Anlagen so zugelassen waren) und wiesen um zwei bis drei Grössenordnungen höhere PCDD/F-Emissionen auf, während die PCB-Emissionen nicht höher waren als bei naturbelassenem Holz. Die Daten zeigen somit, dass aus der Kenntnis des PCB-Gehalts allein keine Abschätzung der PCDD/F-Emissionen möglich ist.

In einigen Fällen können für ausgewählte Einzelverbindungen bessere Korrelationen zu PCDD/F identifiziert werden als für Summenparameter. Allerdings ist zu beachten, dass bereits PCDD/F einen Summenparameter darstellt und somit nicht zu erwarten ist, dass an Einzelanlagen mit einem Brennstoff gefundene Korrelationen ohne weiteres auf andere Anlagen oder Brennstoffe übertragen werden können. Zwischen chloriertem Benzol und chloriertem Phenol ist ebenfalls eine Abhängigkeit erkennbar (Bild 4.27).

### 4.3 Chlorgehalt im Brennstoff

Nebst den chlorhaltigen Vorläufersubstanzen wird oft auch der Einfluss des Chlorgehalts im Brennstoff sowie des HCl-Gehalts im Abgas untersucht. Für beide Parameter ist meist in einem gewissen Bereich eine klare Abhängigkeit zu erkennen (zum Beispiel Bild 4.23 und Bild 4.24). In Feldmessungen ist jedoch meist keine klare Korrelation zum Brennstoff-Chlorgehalt mehr erkennbar, wenn mehrere Parameter wie Feuerung, Betrieb, Brennstoff und Vorgeschichte variieren (zum Beispiel Bild 2.17, Bild 4.15 sowie [Strecker und Marutzky 1994]).

Gleichzeitig ist häufig die Tendenz erkennbar, dass der Gehalt an Chlor bzw. HCl nur bei relativ geringen Chlorkonzentrationen einen drastischen Einfluss hat, da bereits bei geringen Chlorgehalten eine Sättigung eintritt (z.B. [Vogg 1994]; allerdings wurde bei der weiter hinten diskutierten Fassverbrennung von [Lemieux et al. 2003] eine dazu im Widerspruch stehende Beobachtung gemacht). Selbst der Chlorgehalt ist deshalb nur bedingt geeignet zur Vorhersage von PCDD/F, obwohl zumindest eine Art duale Unterscheidung möglich ist, indem chlorfreie Brennstoffe nicht zu PCDD/F-Emissionen führen können, während chlorhaltige Brennstoffe grundsätzlich potenzielle Dioxinquellen sind.

Das Beispiel von Bild 4.27 zeigt zudem, dass die Korrelation zwischen PCDD/F im Abgas und Chlorgehalt im Brennstoff selbst in einer Mess-Serie eine erhebliche Bandbreite aufweisen kann und somit der Chlorgehalt im Brennstoff allein nur bedingt aussagekräftig ist. In diesen Messungen an automatischen Holzfeuerungen in der Holzindustrie wurde dagegen eine tendenziell gute Korrelation gefunden zwischen dem PCDD/F-Gehalt im Abgas und demjenigen in der Asche (Bild 4.28) sowie zwischen dem PCDD/F-Gehalt in der Asche und dem Chlorgehalt der Asche (Bild 4.29). Der Einfluss der Aschezusammensetzung wird deshalb im folgenden Absatz weiter ausgeführt.

## 4.4 Asche- und Staubzusammensetzung

Da meist ein Grossteil der Dioxine partikulär vorliegt, ist auch der Zusammenhang zu den Staubemissionen von Interesse. Der Staubgehalt allein ist allerdings als Indikator für PCDD/F ungeeignet (z.B. Bild 4.20, Bild 4.23). Dagegen können zwischen PCDD/F im Abgas und der Kontamination und der Ausbrandqualität der Aschen gefunden werden. So weisen zum Beispiel die PCDD/F-Emissionen eine Abhängigkeit vom Chlorgehalt und dem Glühverlust der Feuerraumasche (Bild 4.25) und auch der Wärmetauscherasche auf [Launhardt 2002]. Ein klarer Trend ist insbesondere für Aschen zu erwarten, die dauernd oder zeitweise im Temperaturbereich der De-novo-Synthese liegen. Dabei ist zu beachten, dass der Chlorgehalt der Aschen erwartungsgemäss vom Chlorgehalt des Brennstoffs abhängt (Bild 4.24). Gleichzeitig weisen die Untersuchungen von [Strecker et al. 2001] aber darauf hin, dass zwischen PAK und dem Gehalt an organischem Kohlenstoff in den Aschen eine klare Korrelation nicht gegeben ist (Bild 4.26).

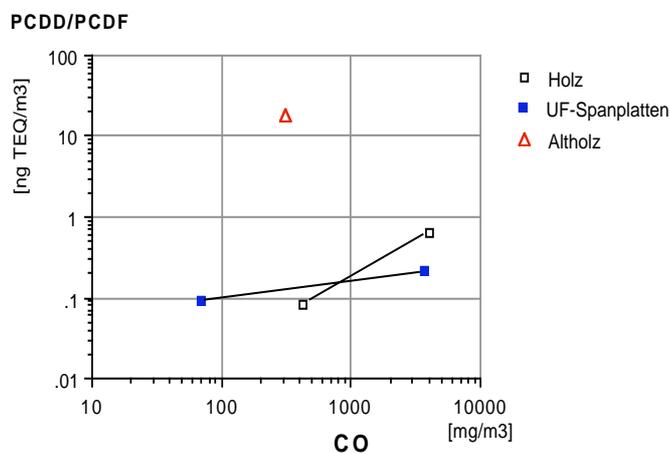


Bild 4.11 PCDD/PCDF-Gehalt in Funktion des CO-Gehalts bei der Verbrennung von Holz, Altholz und UF-Spanplatten in einer 150 kW-Vorofenfeuerung. Bezugsgrösse: 11 Vol.-% O<sub>2</sub>, trockenes Abgas bei Normbedingungen; Toxizität gemäss NATO-CCMS, [Nussbaumer et al. 1993].

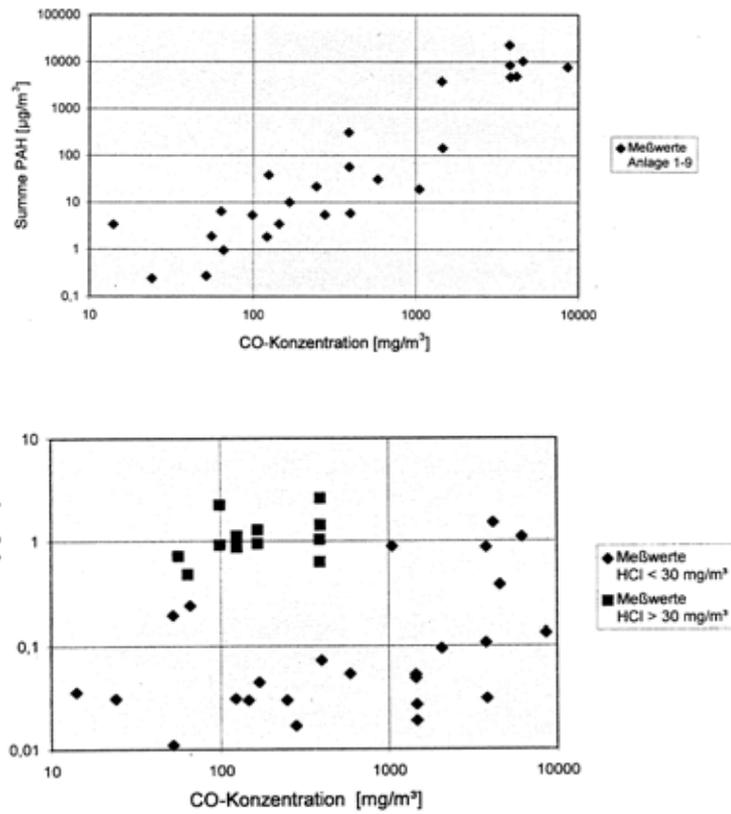


Bild 4.12 PAH und PCDD/F-Gehalt (bei 11 Vol-% O<sub>2</sub>) in Abhängigkeit von CO bei der Verbrennung verschiedener Holzburnstoffe (Holzschnitzel, Rinde, Späne, Spanplatten) in Stückholz-, Unterschub- und Rostfeuerungen [Schmoekel et al. 1997]). Gesamt-C und Benzol siehe Bild 2.8.

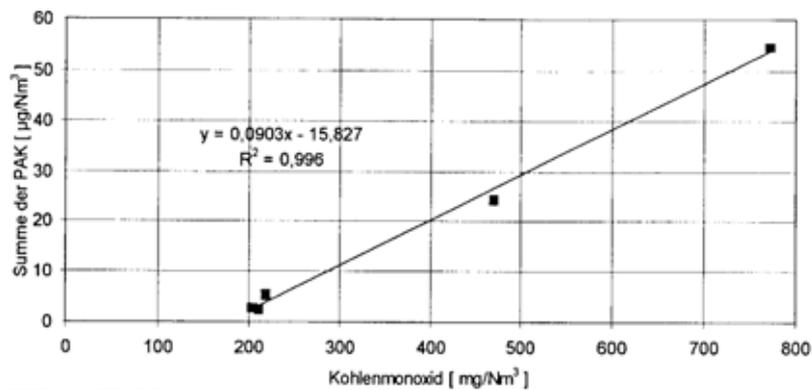


Bild 4.13 PAK (bei 13 Vol-% O<sub>2</sub>) in Abhängigkeit von CO bei der Verbrennung von Nadelholzsortimenten in einer Vorofenfeuerung bei verschiedenen Lastzuständen [Strecker et al. 2001].

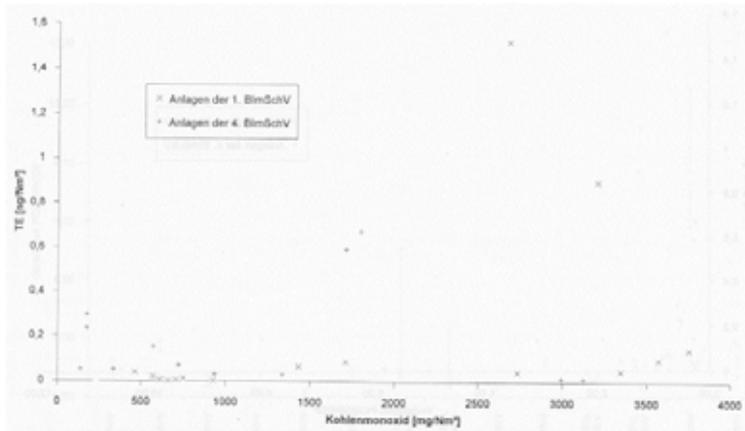


Bild 4.14 PCDD/F-Gehalt in Abhängigkeit von CO bei Praxismessungen an 12 Holzfeuerungen (Angaben 1. BIMSCHV bei 13 Vol-% O<sub>2</sub>, 4. BIMSCHV bei 11 Vol-% O<sub>2</sub>) [Strecker 1994].

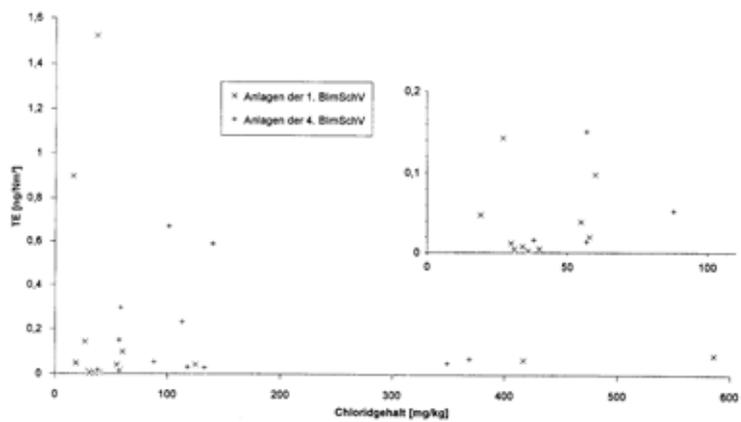


Bild 4.15 PCDD/F-Gehalt in Abhängigkeit des Gesamt-Chloridgehalts im Brennstoff bei Praxismessungen an 12 Holzfeuerungen (Angaben 1. BIMSCHV bei 13 Vol-% O<sub>2</sub>, 4. BIMSCHV bei 11 Vol-% O<sub>2</sub>) [Strecker 1994].

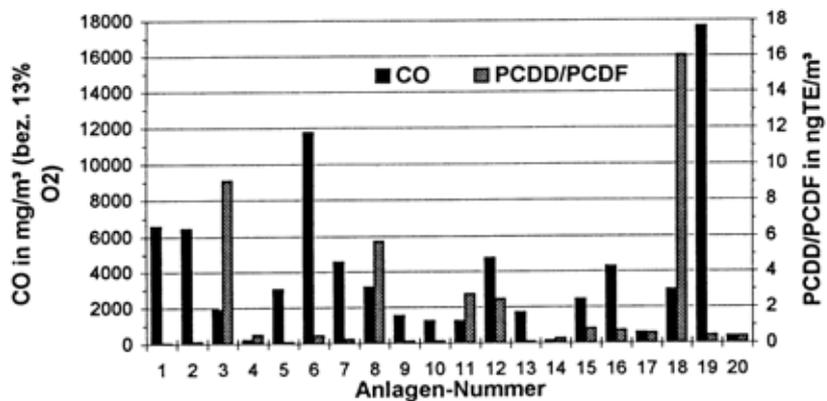


Bild 4.16 CO und PCDD/F-Gehalt (bei 13 Vol-% O<sub>2</sub>) bei Praxismessungen an 20 gewerblichen Holzfeuerungen [Baumbach et al. 1994].

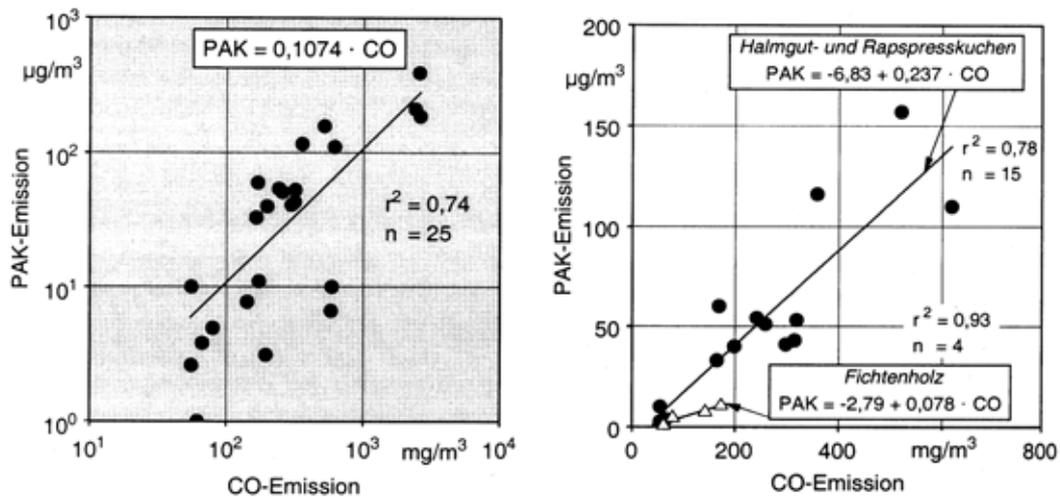


Bild 4.17 PAK-Gehalt (bei 13 Vol-% O<sub>2</sub>) in Abhängigkeit von CO bei der Verbrennung naturbelassener Holzbrennstoffe. Links: Resultate aller Versuche, rechts: Versuche mit unterschiedlichen Brennstoffarten. [Launhardt et al. 2000]).

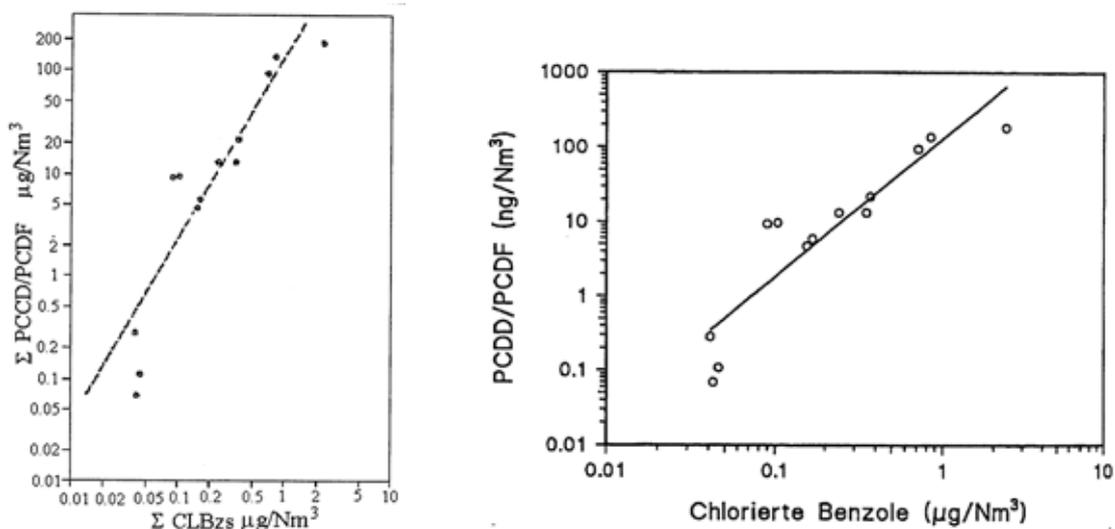


Bild 4.18 PCDD/F in Abhängigkeit der Summe chlorierter Benzole bei der Müllverbrennung (vermutlich zweimal die Darstellung der identischen Messwerte). Links: nach [Oehme et al. 1987] in [Lavric 2001]). Rechts: nach [Hutzinger et al. 1989] in [Lenoir und Fiedler 1992]. Lenoir und Fiedler weisen darauf hin, dass der Regressionskoeffizient (Steigung) wahrscheinlich anlagenspezifisch ist.

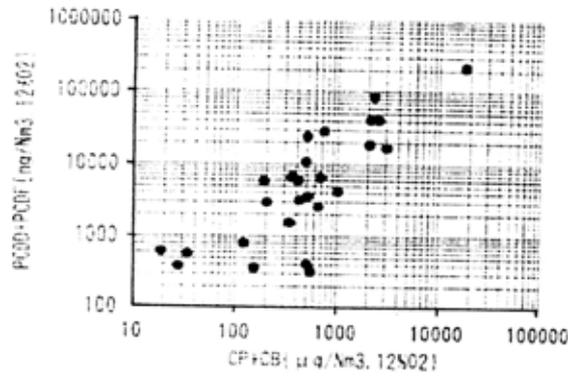


Bild 4.19 PCDD/F in Abhängigkeit der Summe chlorierter Benzole und chlorierter Phenole in  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$  bei 12%  $\text{O}_2$  bei der Müllverbrennung (nach [Matsuzawa et al. 1993] in [Lavric 2001]).

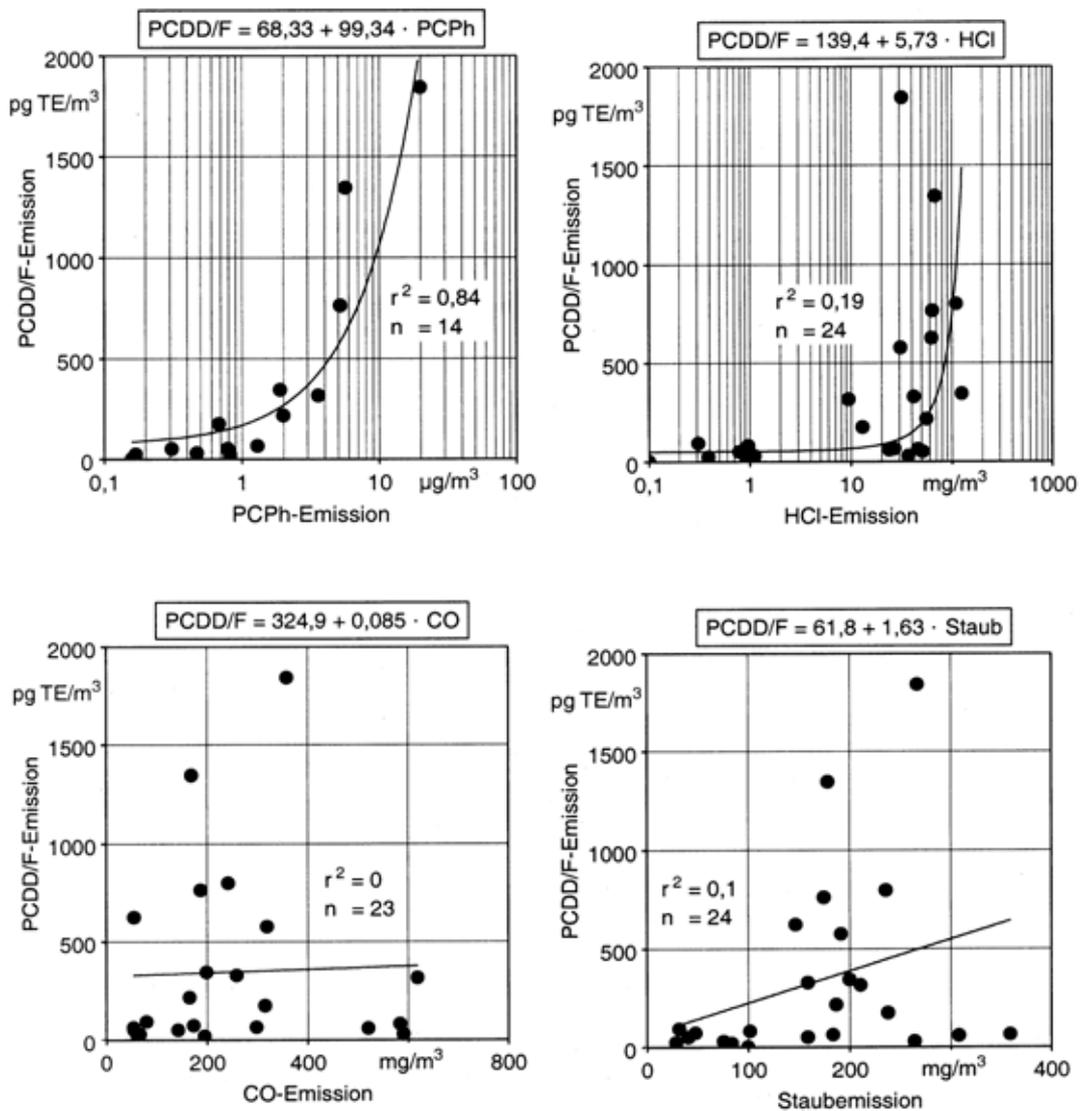


Bild 4.20 PCDD/F-Emissionen (bei 13 Vol-%  $\text{O}_2$ ) in Abhängigkeit von PCPh (= Summe von Mono- bis Pentachlorphenol), HCl, CO, und Staub bei der Verbrennung naturbelassener Holzbrennstoffe [Launhardt et al. 2000]).

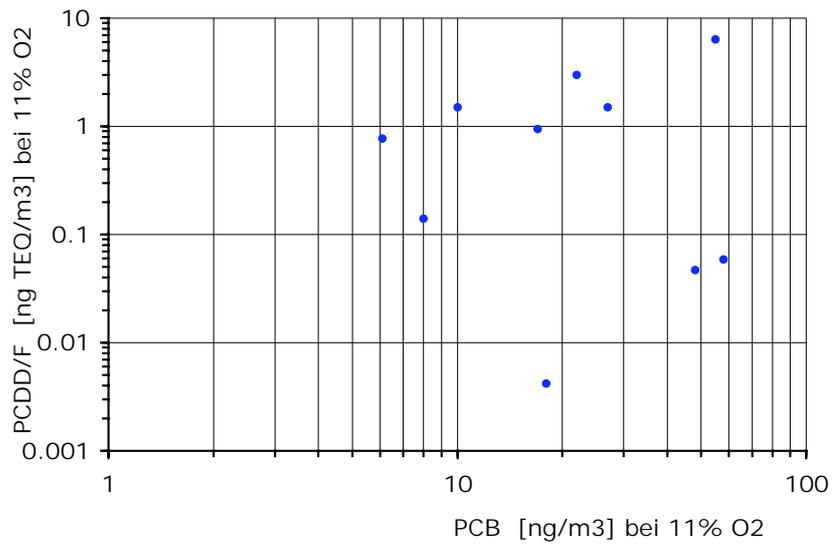


Bild 4.21 PCDD/F in Abhängigkeit von PCB bei 11% O<sub>2</sub> bei zehn verschiedenen automatischen Holzfeuerungen beim Betrieb mit Waldhackschnitzel, Restholz und Altholz (nach Daten von [Mohn 2000]).

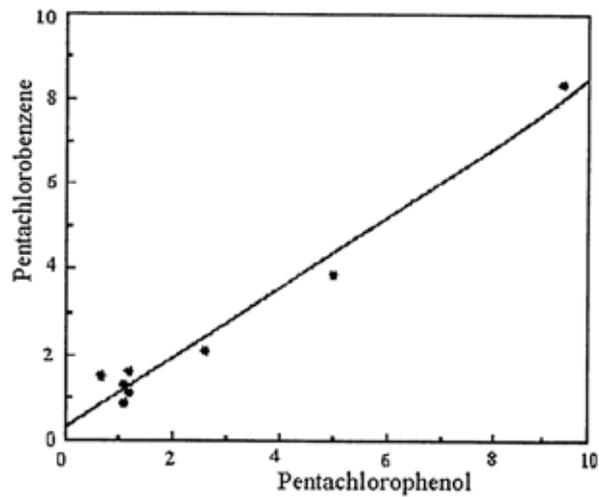


Bild 4.22 Pentachlorbenzol in Abhängigkeit von Pentachlorphenol in µg/Nm<sup>3</sup> bei 10% CO<sub>2</sub> bei der Müllverbrennung (nach [Altwicker 1996] in [Lavric 2001]).

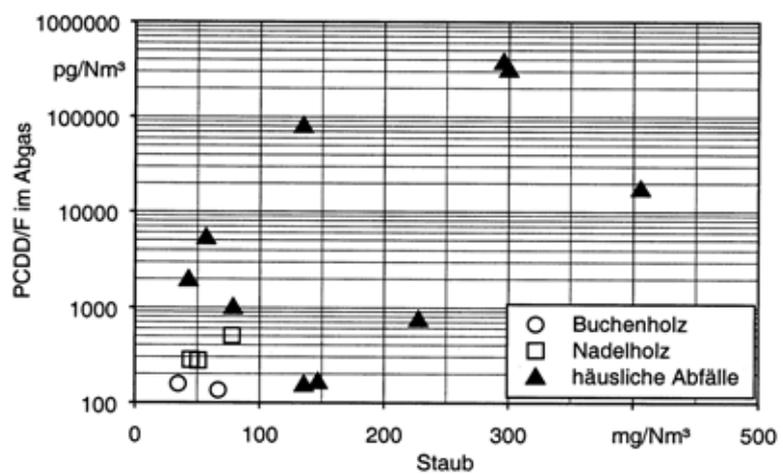
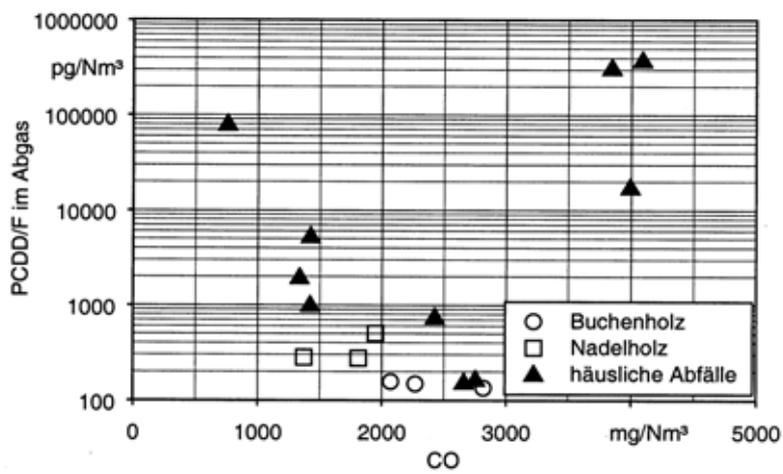
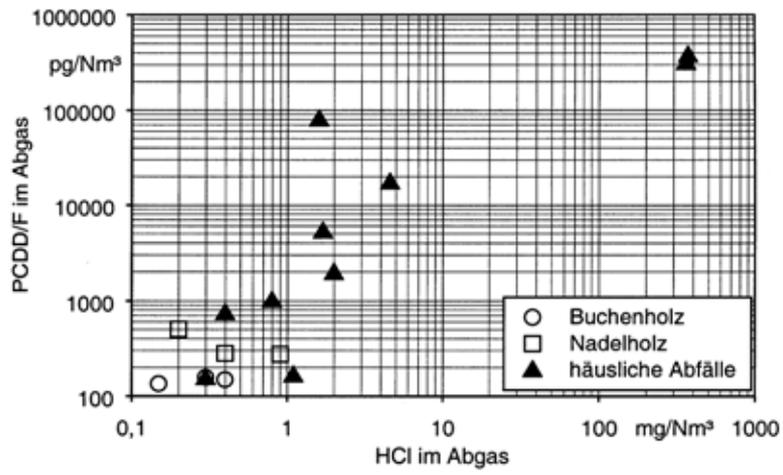


Bild 4.23 PCDD/F-Gehalt (bei 13 Vol-% O<sub>2</sub>) in Abhängigkeit von HCl, CO und Staub bei der Verbrennung von Holz sowie bei der Mitverbrennung von häuslichen Abfällen [Launhardt et al. 1998]).

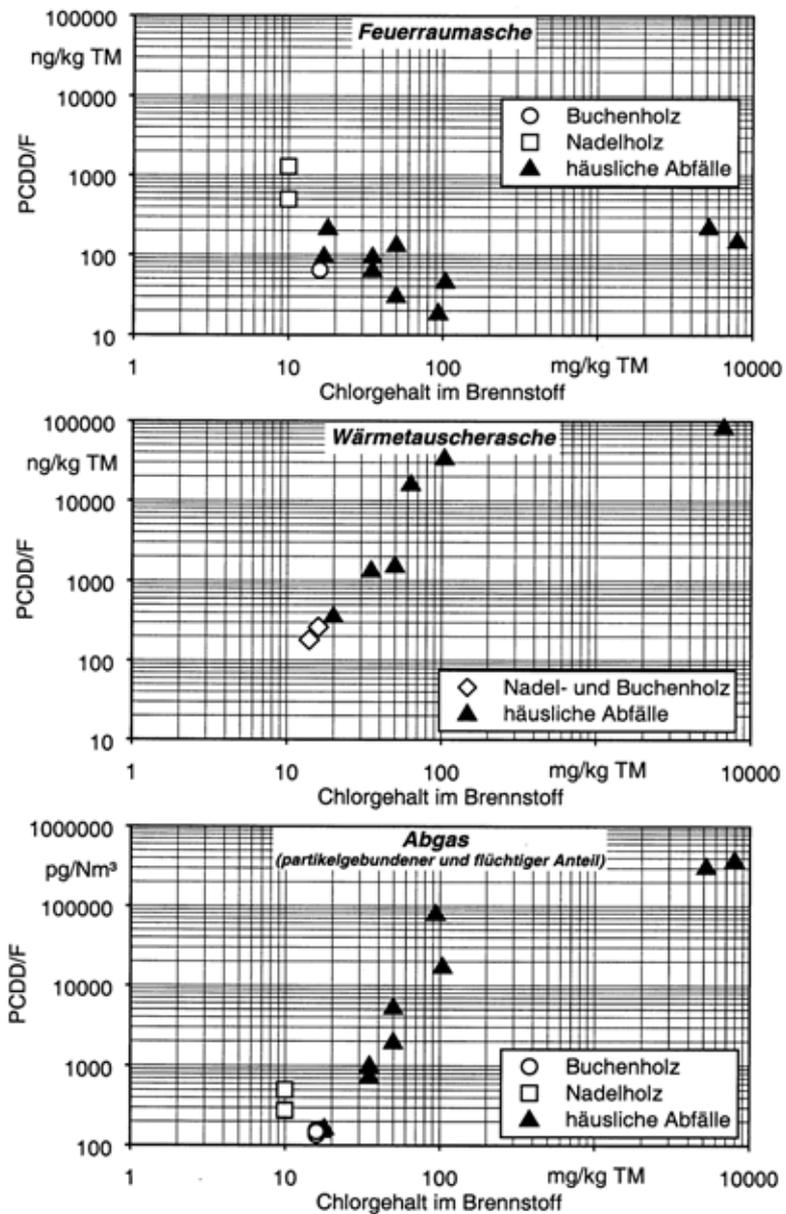


Bild 4.24 PCDD/F-Gehalt in Feuertreasche und Wärmetauscherasche (bezogen auf Trockenmasse TM) sowie im Abgas (bei 13 Vol-% O<sub>2</sub>) in Abhängigkeit des Chlorgehalts im Brennstoff bei der Verbrennung von Holz sowie bei der Mitverbrennung von häuslichen Abfällen [Lauhardt et al. 1998].

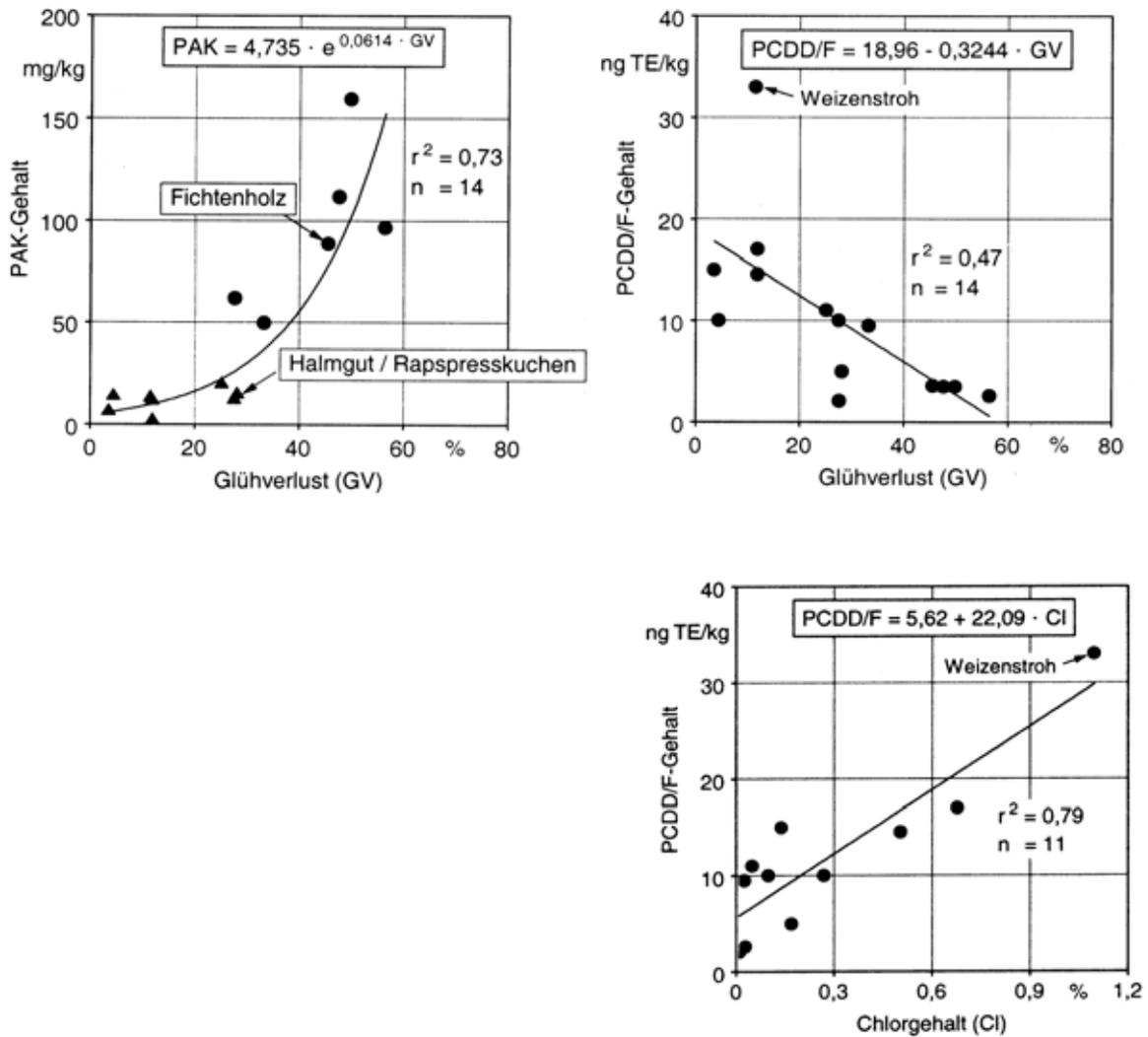


Bild 4.25 PAK-Gehalt und PCDD/F-Gehalt (bei 13 Vol-% O<sub>2</sub>) in Abhängigkeit des Glühverlusts der Feuerraumasche bei der Verbrennung naturbelassener Holzbrennstoffe (oben, [Launhardt et al. 2000]) sowie in Abhängigkeit des Chlorgehalts der Feuerraumasche (unten, [Launhardt 2002]).

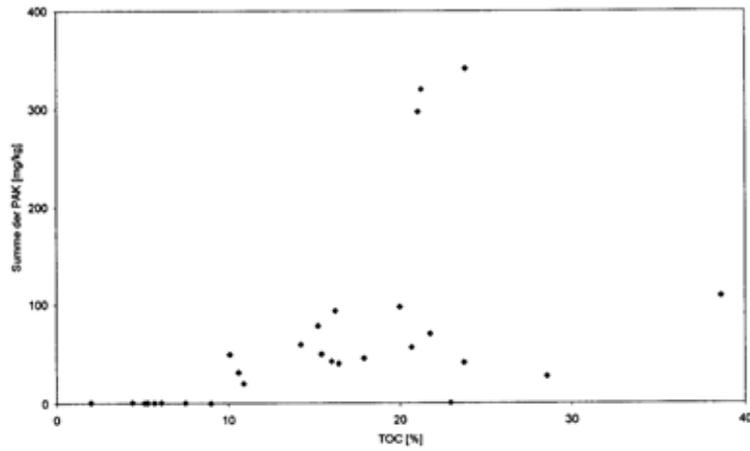


Bild 4.26 PAK-Gehalt (bei 13 Vol-% O<sub>2</sub>) in Abhängigkeit des Gehalts an TOC (organischer Kohlenstoff) in Feuerraum-, Wärmeübertrager-, Zyklon- und Flugaschen [Strecker et al. 2001].

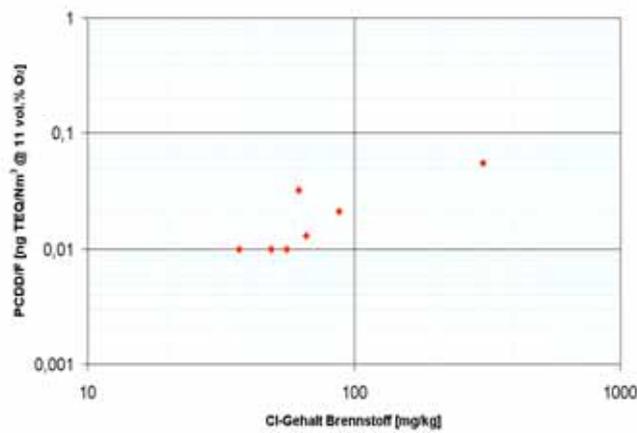


Bild 4.27 PCDD/F im Abgas (bei 11 Vol.-% O<sub>2</sub>) in Abhängigkeit des Chlorgehalts im Brennstoff. Obwohl ein Trend erkennbar ist, ist die Abhängigkeit wenig gesichert [Fastenaekels und Nussbaumer 2003].

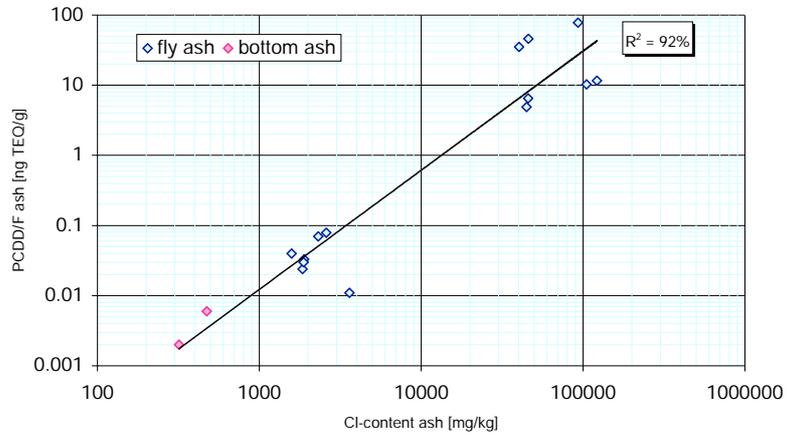


Bild 4.28 PCDD/F-Gehalt in der Asche in Abhängigkeit des Chlorgehalts in der Asche [Fastenaekels 2003].

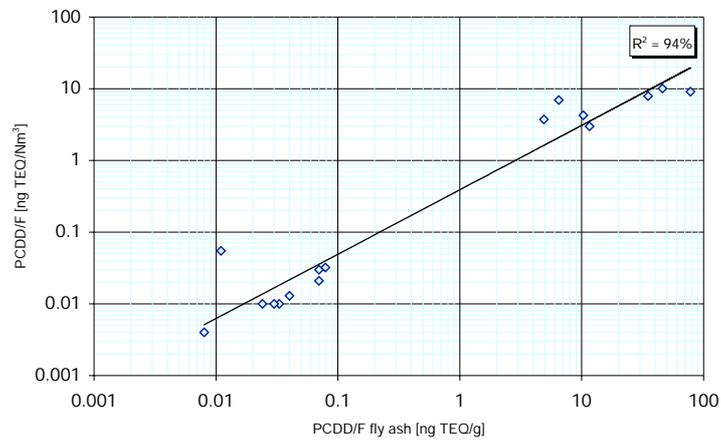


Bild 4.29 PCDD/F-Gehalt im Abgas in Abhängigkeit des PCDD/F-Gehalts in der Asche [Fastenaekels 2003].

# 5 Schlussfolgerungen

## 5.1 Emissionen an PCDD/F und PAK

Zur Abschätzung der Emissionswerte an PCDD/F und PAK aus der privaten Abfallverbrennung liegen zahlreiche Einzeldaten von Messungen an Kehrlichtverbrennungsanlagen und Holzfeuerungen vor, die teilweise als Basis dienen, jedoch nicht immer direkt auf die vorliegende Fragestellung übertragen werden können. Daneben existieren ausgewählte Messungen zur Beurteilung der Abfallverbrennung in Holzfeuerungen und in Fässern. Für offene Feuer liegt eine Untersuchung mit feuchtem Waldholz mit und ohne Zugabe eines Autoreifens vor.

An einem Holzofen wurde in der Schweiz eine Untersuchung im Auftrag des BUWAL durchgeführt, bei der in einer Einzelmessung mit brennbarem Material aus dem Haushaltabfall ein PCDD/F-Gehalt von **114 ng TE/Nm<sup>3</sup> bei 13 Vol.-% O<sub>2</sub>** gefunden wurde [Hasler et al. 1993].

In Deutschland wurden umfassende Messungen an handbeschickten Holzfeuerungen durchgeführt, die mit Holz allein sowie unter Zumischung verschiedener Kunststoffe oder Abfallholzarten betrieben wurden [Launhardt et al. 1998]. In dieser Untersuchung wurden mit sämtlichen Brennstoffen tendenziell tiefe PCDD/F-Emissionen im Vergleich zu anderen Literaturwerten gefunden, nämlich bei Holz im Referenzversuch **0,005 ng TE/Nm<sup>3</sup> bei 13 Vol.-% O<sub>2</sub>** sowie bei Variation von Holz und Feuerung im Bereich von 0,002 bis 0,026 ng TE/Nm<sup>3</sup>. Die Zugabe von 40% **Karton, Zeitungspapier und bedrucktem Papier** erhöhte die PCDD/F-Emissionen von 0,005 ng TE/Nm<sup>3</sup> auf **0,177 ng TE/Nm<sup>3</sup>**, während mit **lackiertem Holz 2,9 ng TE/Nm<sup>3</sup>** gefunden wurden und die Zugabe von **2,9% bis 6,5% PVC** die Emissionen auf **6,4 ng TE/Nm<sup>3</sup> bei 13 Vol.-% O<sub>2</sub>** erhöhte. Obwohl die Zugabe von PVC einen starken Anstieg bewirkte, ist nicht ausgeschlossen, dass bei reiner Abfallverbrennung trotz tieferem Chlorgehalt höhere PCDD/F-Emissionen möglich sind.

Trotz unterschiedlicher Niveaus der Messwerte zeigen beide Untersuchungen den Trend auf, dass die Verbrennung oder Zumischung von **Abfall** einen Anstieg der Emissionen an PCDD/F und auch an anderen Schadstoffen um bis zu mehreren Zehnerpotenzen bewirken kann. Im weiteren deuten zahlreiche Erfahrungen darauf hin, dass die einmalige Verbrennung von Abfällen in Feuerungen vermutlich als Folge von Ablagerungen zu einem **Memory-Effekt** der Anlage führen kann, so dass auch bei der anschliessenden Verbrennung naturbelassener Brennstoffe drastisch erhöhte PCDD/F-Emissionen auftreten können. Einige Versuche deuten sogar darauf hin, dass die Gesamtfracht an PCDD/F durch Mischverbrennung im Vergleich zu einer je separaten Verbrennung von Abfall und Holz erhöht werden kann.

In den USA wurden systematische Messungen bei der Abfallverbrennung in einem Fass durchgeführt [Lemieux 1997 und Lemieux et al. 2003]. Dabei zeigte sich, dass selbst bei einer Wiederholungsmessung mit definiertem Brennstoff unter identischen Bedingungen eine Varianz der PCDD/F-Emissionen um mehr als eine Zehnerpotenz auftreten kann. Für den Referenz-Abfall mit 0,2 Gew.-% Chlor wurde ein **Mittelwert von rund 12 ng TE/Nm<sup>3</sup> bei 13 Vol.-% O<sub>2</sub>** mit einer **Variation von 1,4 bis 24 ng**

**TE/Nm<sup>3</sup>** ermittelt. Im Widerspruch zu anderen Untersuchungen zeigte sich, dass bei der Fassverbrennung die PCDD/F-Emissionen durch Zugabe von Chlor um mehr als zwei Zehnerpotenzen erhöht werden können. Insgesamt resultierte damit eine Bandbreite der PCDD/F-Emissionen aus der Fassverbrennung mit verschiedenen Abfallarten zwischen **0,3 bis 1'060 ng TE/Nm<sup>3</sup> bei 13 Vol.-% O<sub>2</sub>**. Der Vergleich verschiedener Messwerte wird durch diese riesige Bandbreite insofern relativiert, als sowohl bezüglich Brennstoffzusammensetzung als auch bezüglich Verbrennungsbedingungen erhebliche Variationen untersucht wurden.

Eine zusätzliche Beobachtung bei der Fassverbrennung deutet darauf hin, dass vor allem die an die Flammenphase anschliessende **Glimmphase** für den Hauptteil der PCDD/F-Emissionen verantwortlich ist. Obwohl der Massenstrom während der Glimmphase geringer ist als während der Hauptverbrennungsphase, unterstreicht dies unter anderem die Beurteilung, dass chargenweise betriebene Verbrennungsanlagen grundsätzlich unvorteilhaft sind zur Abfallverbrennung. Zum ändern ist aber auch in automatischen Anlagen ein Glimmbrand im hinteren Teil der Anlage oder am Ende des Rostes zu vermeiden, was mit den Erkenntnissen zur De-novo-Synthese übereinstimmt. Daneben weist die hohe PCDD/F-Emission der Glimmphase aber auch darauf hin, dass andere Glimmbrände wie in Abfallhalden und Deponien möglicherweise erhebliche Dioxinquellen sind, die bis anhin unterschätzt werden.

Während in Verbrennungsanlagen die De-novo-Synthese in nachgeschalteten Anlagekomponenten als hauptverantwortlich für PCDD/F gilt, ist davon auszugehen, dass bei der Fassverbrennung die für die PCDD/F-Synthese geeigneten Bedingungen (insbesondere auch bezüglich Temperatur) bereits im Glutbett vorhanden sind. Anschliessende Anlagekomponenten für die De-novo-Synthese sind ja gerade nicht vorhanden. Die Bezeichnung „de-novo“ ist bei dieser Verbrennungsart deshalb nicht zutreffend, da wahrscheinlich hauptsächlich die primäre Synthese im Glutbett zu PCDD/F führt, welche aufgrund unzureichender Ausbrandbedingungen in der Folge nicht zerstört werden.

Aus diesem Grund sowie wegen der hohen PCDD/F-Emissionen in der Glimmphase ist zudem nicht auszuschliessen, dass auch in offenen Feuern Emissionen in ähnlicher Grössenordnung entstehen, da sich die Glimmphase von derjenigen im Fass kaum wesentlich unterscheidet. Auch offene Feuer mit Abfall oder Abfallzumischung müssen somit als potenzielle Dioxinquellen betrachtet werden, obwohl die Bedingungen für eine nachgeschaltete De-novo-Synthese nicht oder höchstens bedingt gegeben sind. Da zu offenen Feuern keine systematischen Untersuchungen vorliegen, kann dies jedoch nicht sicher beurteilt werden. Allerdings ist eine Dioxinmessung im Abgas eines Feuers mit feuchtem Waldholz verfügbar, bei der das **offene Feuer ohne und mit Zugabe eines Autoreifens** angezündet wurde. Die Dioxinmissionen betragen **1,0 bzw. 0,54 ng TE/Nm<sup>3</sup> bei 13 Vol.-% O<sub>2</sub>**, wobei der höhere Wert aus dem ersten Versuch ohne Autoreifen stammt [Bührer und Hofer 1995]. Dieser Wert ist vergleichsweise hoch für naturbelassenes Holz. Allerdings wies das offene Feuer im Vergleich zu einer technischen Anlage wesentlich schlechtere Verbrennungsbedingungen und keine Staubabscheidung auf. Die Beobachtung, dass der Autoreifen keine Erhöhung der PCDD/F-Emissionen bewirkte, kann aus dieser Einzelmessung nicht abschliessend bewertet werden, da die für die Dioxinmissionen im Fass relevante Glimmphase in der Messung nicht erfasst wurde und da die Zugabe des Reifens zu einer Erhöhung des Dioxingehalts in der Asche um einen Faktor 25 geführt hat.

## 5.2 Basis für Hochrechnung der Emissionsfrachten

Trotz der umfassenden Untersuchungen zu PCDD/F und PAK bei der Abfallverbrennung ergeben sich für Hochrechnungen der Emissionen aus der illegalen Abfallverbrennung zur Bestimmung von **Schadstoff-Inventaren grosse Ungenauigkeiten** und zwar zum einen als Folge von Unsicherheiten der Dioxinmissionen einzelner Verbrennungspraktiken, sowie zum andern als Folge von Unsicherheiten über die illegal verbrannten Abfallmengen, deren Zusammensetzung und der Verbrennungsart.

Die Unsicherheiten der Dioxinmissionen einzelner Verbrennungsarten sind auf folgende Ursachen zurückzuführen:

- Zum einen deckt die Datenmatrix trotz umfangreicher Messprogramme nicht alle Praktiken der illegalen Abfallverbrennung vollständig ab.
- Zum anderen zeigen die Erfahrungen, dass auch bei Wiederholungsmessungen unter identischen Bedingungen und mit gleichem Brennstoff für PCDD/F Unterschiede um mehr als eine Zehnerpotenz auftreten können. Bei Variation der Verbrennungsbedingungen oder der Abfallzusammensetzung treten gar Unterschiede um über drei bis vier Zehnerpotenzen auf.
- Im weiteren ist zu beachten, dass bei einer zeitlich gestaffelten Nutzung von Feuerungsanlagen (abwechslungsweise Abfall und Holz) Memory-Effekte durch Ablagerungen dazu führen können, dass auch der an die Abfallverbrennung anschliessende Einsatz von naturbelassenem Holz zu erhöhten Emissionen an PCDD/F führen und die Gesamtfracht so drastisch erhöhen kann.
- Daneben kann aber auch durch Mischung von Abfall mit Holzbrennstoffen unter gewissen Umständen ein verstärkender Synergieeffekt beobachtet werden, was insgesamt die PCDD/F-Fracht erhöhen kann.
- Aus der Untersuchung bei der Fassverbrennung von Lemieu] geht zudem hervor, dass der an die Hauptverbrennungsphase anschliessende Glimmbrand den Hauptteil der Gesamt-Dioxinfracht verursachen kann. Aus diesem Grund wird vermutet, dass auch andere Herde für Glimmbrände wie brennende Abfallhalden oder Deponien als Dioxinquellen bis anhin weit unterschätzt werden.
- Im weiteren weist die Untersuchung von Launhardt darauf hin, dass auch in Holzfeuerungen, in erhöhtem Mass insbesondere bei der Nadelholzverbrennung, während des Auskühlens im Anlagenstillstand eine verstärkte Bildung von PCDD/F auftreten kann. Während für die Anfahrphase generell erhöhte Emissionen an organischen Schadstoffen auftreten – was auch für PAK und PCDD/F bestätigt wird – zeigen PCDD/F somit während des Ausbrands und Auskühlens ein genteiliges Verhalten zu Kohlenwasserstoffen auf: Kohlenwasserstoffe werden als Zersetzungsprodukte kaum mehr freigesetzt, gleichzeitig ist jedoch mit hohen PCDD/F-Konzentrationen als Folge der Dioxinsynthese zu rechnen.

Wegen des potenziellen Memory-Effekts bei vorhergehender Abfallverbrennung sollte unbedingt vermieden werden, dass die Bekämpfung der privaten Abfallverbrennung im Freien und in Fässern zu einer Verlagerung in Holzfeuerungen führt, da dies unter Umständen zu einer insgesamt höheren Gesamtfracht führen kann. Da gerade der Einfluss des Chlorgehalts allein betrachtet einen widersprüchlichen Effekt aufweist (in KVA gilt Chlor bereits bei normalem Abfall als nicht limitierend sondern in Sättigungskonzentration vorliegend, während bei der Fassverbrennung ein Anstieg durch Erhöhung

des Chlorgehalts um mehr als zwei Zehnerpotenzen gefunden wurde), kann dies allerdings nicht mit Sicherheit beurteilt werden.

Der vorliegenden Vergleich verschiedener Messungen bestätigt, dass der für das BUWAL bis anhin verwendete Anhaltswert von **114 ng TE/Nm<sup>3</sup> bei 13 Vol.-% O<sub>2</sub>** als typischer Wert für die private Abfallverbrennung tendenziell hoch ist, was bereits bei der damaligen Erhebung vermutet wurde. Gleichzeitig zeigt die Bandbreite der Fassverbrennung aber auch auf, dass unter günstigen Bedingungen zur Bildung von PCDD/F noch wesentlich höhere Emissionswerte möglich sind.

Aufgrund dieser Unsicherheiten ist zu erwarten, dass bei Dioxininventaren erhebliche Ungenauigkeiten (wahrscheinlich um mehr als eine Zehnerpotenz) bestehen. Dennoch kann mit entsprechenden Annahmen und Unsicherheiten auf Basis der vorliegenden Datenzusammenstellung **eine Grobschätzung für Emissionen an PCDD/F aus der privaten Abfallverbrennung** erstellt werden. In den USA ist für den Bereich „offene Verbrennung“ vor allem auf Basis der Daten von Lemieux eine Abschätzung erstellt worden, die als Orientierungshilfe dienen kann [EPA 2001]. Für Verhältnisse in der Schweiz oder in umliegenden Ländern können entsprechende Hochrechnungen bei Bedarf aufgrund der vorliegenden Datensammlung erarbeitet werden.

## 5.3 Korrelationen

Zwischen einzelnen Schadstoffkomponenten sind häufig klare Trends erkennbar. Dennoch gelten für entsprechende Korrelationen erhebliche Einschränkungen. Tabelle 5.1 zeigt eine zusammenfassende Beurteilung der Korrelationen zwischen einzelnen Schadstoffgruppen.

Die wichtigsten **Abhängigkeiten zwischen PAK, KW und CO** werden wie folgt beurteilt:

- **PAK und CO:** Zwischen PAK und CO werden von zahlreichen Autoren klar erkennbare Korrelationen aufgezeigt. Allerdings ist zu beachten, dass KW und PAK meist nur bei hohen CO-Gehalten eine Korrelation aufweisen, während unterhalb eines Schwellenwertes an CO keine Korrelation mehr erkennbar ist. Dieser Schwellenwert beträgt meist weniger als 100 bis 250 mg/Nm<sup>3</sup> bei 11 Vol.-% O<sub>2</sub> und kann in guten Holzfeuerungen bei optimaler Einstellung unterschritten werden. Im weiteren stehen einzelne Messungen im Widerspruch zu den meist klar erkennbaren Korrelationen. So werden in Einzelfällen selbst bei tiefen CO-Gehalten hohe Emissionen an KW oder PAK gefunden, ohne dass dies schlüssig begründet werden kann. Vermutungen wie die Freisetzung von Farbstoffen oder Lacken in Neuanlagen können zumindest bei älteren Anlagen meist ausgeschlossen werden. Aufgrund der Bildungsmechanismen ist zudem davon auszugehen, dass sich die Verbesserung des Gasausbrands zwar auf CO und PAK positiv auswirkt, dass daneben jedoch zusätzliche Effekte für die Bildung und Emission von PAK von Bedeutung sind, die für CO nicht zutreffen. Dies zeigt zum Beispiel auch die Verschiebung der CO/PAK-Abhängigkeit bei Teillast im Vergleich zu Vollast [Launhardt et al. 1998]. Ein Effekt dazu ist die Abhängigkeit der Pyrolyseprodukte von der Temperatur. PAK aus der Biomasseverbrennung sind Syntheseprodukte, wobei mit zunehmender Temperatur die PAK-Synthese zunimmt. Aus diesem Grund wird ein PAK-Maximum bei einer relativ hohen Temperatur (z.B. über 600°C) vermutet, während der

CO-Gehalt generell mit ansteigender Temperatur absinkt. Im weiteren kann auch das unterschiedliche Verhalten von CO und PAK im Zusammenhang mit Feinstäuben zu einer Verschiebung der Abhängigkeiten führen. So können PAK in relevanten Mengen auf Partikeln adsorbiert in das Abgas gelangen (z.B. [Nussbaumer und Hasler 1999]), was für CO kaum von Bedeutung ist. Aus diesen Gründen scheint plausibel, dass für viele Messungen unter ähnlichen Bedingungen eine signifikante Abhängigkeit zwischen CO und PAK gefunden wird. Da diese Korrelationen aber abhängig ist von Anlage, Brennstoff und Verbrennungsphase, kann zwischen PAK und CO dennoch keine allgemeingültige Korrelation vorausgesetzt werden, aufgrund derer zum Beispiel anhand einer CO-Messung auf die PAK-Emissionen geschlossen werden kann.

- **KW und CO:** Für die Abhängigkeit zwischen KW und CO gelten im Grundsatz die gleichen Einschränkungen wie für PAK und CO. Im Gegensatz zu PAK sind jedoch KW nicht in erster Linie die Produkte einer Synthesereaktion in der Flamme, sondern vorwiegend Zersetzungsprodukte, die bei der Verflüchtigung als Gase freigesetzt werden. Obwohl deshalb in der Anfahr- und stationären Phase eines Chargenabbrands eine Korrelation zwischen KW und CO erkennbar ist, treten KW in der Ausbrenn- und Glimmphase mit hohem CO-Gehalt nur noch in marginalen Mengen auf, da in dieser Phase hauptsächlich Kohlenstoff in Form von Holzkohle umgesetzt wird. Die Korrelation zwischen CO und KW ist deshalb zusätzlich in hohem Mass von der Verbrennungsphase abhängig. Eine analoge Verschiebung der Korrelation zwischen KW und CO ist in einer automatisch beschickten Verbrennungsanlage dadurch möglich, dass Kohlenstoff im hinteren Teil der Anlage abgelagert wird und durch Ausglimmen zu CO ohne gleichzeitige Freisetzung von KW führt.
- **PAK und KW:** Aus diesen Gründen kann auch zwischen KW und PAK in vielen Fällen eine Korrelation gefunden werden, die aber ebenfalls nicht verallgemeinerbar ist, da PAK Syntheseprodukte und KW Zersetzungsprodukte sind. Eine Ausnahme bildet die Verbrennung von PAK-haltigen Brennstoffen, bei der eine spezifischere Korrelation zwischen KW und PAK bzw. mit Ausnahme der Ausbrandphase auch zwischen PAK und CO zu erwarten ist, da in diesem Fall auch PAK als Verflüchtigungsprodukt freigesetzt werden können. Dies wird beispielsweise durch drastisch erhöhte PAK-Emissionen von mit Teeröl imprägnierten Hölzern bestätigt [Launhardt et al. 1998].

Abhängigkeiten zwischen **PCDD/F und anderen Stoffen** sind von besonderem Interesse, da Leitsubstanzen zur Abschätzung der PCDD/F-Emissionen kostengünstigere und systematischere Untersuchungen ermöglichen würden. Untersuchungen bezüglich PCDD/F sind heute zum Beispiel dadurch eingeschränkt, dass lediglich diskontinuierliche Messungen mit Probenahmedauern von mindestens 30 Minuten möglich sind. Transiente Effekte und rasche Änderungen können dadurch experimentell nicht erfasst werden. Die wichtigsten Korrelationen zu PCDD/F werden wie folgt beurteilt:

- Bei gegebenen Randbedingungen für Brennstoffart und Verbrennungstyp können Korrelationen zwischen PCDD/F und verschiedenen **Precursern** nachgewiesen werden. Für einzelne Messreihen können Korrelationen mit Korrelationskoeffizienten über 0,8 bis 0,9 gefunden werden für **chlorierte Benzole** als Summe (z.B. [Hutzinger et al. 1989], in [Lenoir und Fiedler 1992], zahlreiche Arbeiten in [Lavric et al. 2001]) oder Einzelverbindungen von Chlorbenzolen (ausgewiesen sind Korrelationen zu Mono-, Di-, Tetra-, Penta- und Hexachlorbenzol). Allerdings ist davon auszugehen, dass entsprechende Korrelationen (d.h. der Regressionskoeffizient bzw. die Steigung)

**anlagenspezifisch** sind. Beim Vergleich verschiedener Anlagen zeigen sich deshalb zum Teil keine verwertbaren Abhängigkeiten, so zum Beispiel zwischen PCDD/F und polychlorierten Biphenylen [Mohn 2000]. Gleichzeitig können auch signifikante Abhängigkeiten gefunden werden zwischen PCDD/F-Konzentrationen und dem **Kohlenstoffgehalt der Flugaschen** [z.B. Fiedler 1992, darin Oehme et al. 1987]. Weil die Dioxinfracht im Abgas jedoch eine Folge ist verschiedener sich ergänzender Bildungs- und Zerstörungsreaktionen, die auf die Precursor zum Teil unterschiedliche Auswirkungen haben, ist davon auszugehen, dass keine verallgemeinerbare Korrelation zwischen Precursoren und Dioxinen existiert, die weder anlagen- noch brennstoffspezifisch ist und somit eine Dioxinmessung ersetzen könnte. Aus dem gleichen Grund ist auch davon auszugehen, dass die bisher verfügbaren Ansätze zur theoretischen Abschätzung der Dioxinmissionen durch kinetische Berechnungen zwar für ausgewählte Anwendungsfälle nützlich sein können, jedoch keine sichere Vorhersage in allgemeinen Fällen zulassen. Für **HCl** sind zwar in gewissen Bereichen Abhängigkeiten zu PCDD/F möglich. Zumindest in Kehrlichtverbrennungsanlagen kann jedoch oftmals bereits bei normalem Abfall eine Art Sättigung an Chlor beobachtet werden, so dass auch zwischen PCDD/F und HCl kein Zusammenhang mehr erkennbar ist. Zwischen PCDD/F und nicht chlorierten Verbindungen ist a priori kein gesicherter Zusammenhang möglich, da **chlorfreie Schadstoffe wie PAK, KW und CO** auch ohne Chlor gebildet werden können, während PCDD/F per se nur bei Anwesenheit von Chlor gebildet werden kann. Von besonderer Bedeutung ist in diesem Zusammenhang die Beobachtung, dass in der **Ausbrand- und Glimmphase** sehr hohe Emissionen an PCDD/F auftreten können, obwohl in dieser Phase zumindest bei der Holzverbrennung kaum KW auftreten. Dies unterstreicht, dass eine Kenntnis der KW-Emissionen allein als Indikator für die Höhe der PCDD/F-Emission ungeeignet ist.

- Trotz klarer Trends zwischen einzelnen Schadstoffen und Schadstoffgruppen werden die Möglichkeiten zur Verwendung von Leitzsubstanzen zur Abschätzung von PCDD/F-Emissionen damit als wenig erfolgsversprechend betrachtet. Selbst bei grundsätzlich denkbaren Leitzsubstanzen wie chlorierten Vorläufersubstanzen muss von Unsicherheiten um mindestens zwei Zehnerpotenzen ausgegangen werden. Da nicht chlorierte Substanzen wie PAK, KW und CO allein keine Aussage über chlorierte Verbindungen zulassen, kommen sie als alleinige Indikatoren grundsätzlich nicht in Frage. Obwohl der Chlorgehalt des Brennstoffs als zentrale Leitgrösse für das PCDD/F-Potenzial gilt und insbesondere PVC oft als Chlordonator für Parametervariationen eingesetzt wird, liegen sowohl zum Chlorgehalt im Brennstoff als auch zum HCl-Gehalt im Rohgas widersprüchliche Erfahrungen vor. Weder der Chlorgehalt im Brennstoff noch der HCl-Gehalt kommen deshalb als sichere Indikatoren in Frage. Es erscheint auch kaum realistisch, aus einer Kombination zum Beispiel des Chlorgehalts und des CO- oder des Kupfergehalts eine Abschätzung der PCDD/F zu ermöglichen. Insgesamt ist deshalb davon auszugehen, dass die grosse Matrix zahlreicher unterschiedlich einwirkender Effekte eine zuverlässige und allgemein gültige Abschätzung der PCDD/F-Emissionen praktisch verunmöglicht.

Tabelle 5.1 Grobbewertung der Korrelationen zwischen ausgewählten Schadstoffgruppen.

in Funktion von  Schadstoff	<b>Chlorierte KW</b> Chlorbenzole, Chlorphenole (Precursors)	<b>Chlor / HCl</b>	<b>PAK</b>	<b>KW</b>	<b>CO</b>
<b>PCDD/F</b>	Trends sind bei gegebener Anlage und Brennstoff klar erkennbar. Die Korrelationen sind aber zumindest anlagenspezifisch. Chlorierte KW allein sind zudem keine sicheren Indikatoren für die De-novo-Synthese. Bei ähnlichen Bedingungen sind Bandbreiten > Faktor 100 möglich.	Widersprüchlich: a) Zum Teil Sättigung bereits bei tiefem Chlorgehalt (KVA), zum Teil klarer Trend bis zu sehr hohem Chlorgehalt (Fass). b) Sowohl organisches als auch anorganisches Chlor im Brennstoff kann wirksam werden (Fass). Trotz hohem Gehalt an anorganischem Chlor weisen aber Stroh u.ä. Brennstoffe nur geringe PCDD/F auf [Kaufmann und Nussbaumer 1999]. c) Generell ist aktives Chlor entscheidend. d) Kupferchlorid ist hochwirksam für De-novo-Synthese.	In gewissen Bereichen (z.B. wenn Anlage und Brennstoff unverändert) sind Trends erkennbar, da alle Stoffe bei vollständiger Verbrennung zerstört werden. Eine generelle Korrelation ist jedoch unmöglich, da PCDD/F von zusätzlichen Parametern abhängig sind, die für PAK, KW und CO nicht entscheidend sind (vor allem Cl und Cu sowie anderer Temperaturbereich). PAK, KW und CO kommen daher als alleiniger Indikator für PCDD/F nicht in Frage. Da der Ausbrand bzw. Glimmbrand zu hohen CO- und PCDD/F-Emissionen bei gleichzeitig tiefen KW führt, sind KW als Indikator nur bedingt geeignet. Während PCDD/F (und auch PAK) Syntheseprodukte sind, sind CO und KW vorwiegend Produkte der Brennstoffverflüchtigung. Deshalb kann neben KW auch CO per se kein ausreichender Indikator sein für PCDD/F und PAK.		
<b>PAK KW</b>			Trend zwischen PAK und CO sowie zwischen KW und CO, aber nur oberhalb einer CO-Schwelle (> 100 bis 250 mg/Nm <sup>3</sup> ) und mit einer Bandbreite, die mehr als einen Faktor 100 betragen kann. CO, KW und PAK haben andere Temperaturabhängigkeiten und anderes Verhalten während verschiedenen Verbrennungsphasen. Trotz Trends in ausgewählten Bereichen sind deshalb keine allgemeingültigen Korrelationen möglich.		

## 5.4 Konsequenzen für Holzfeuerungen

Gegenstand der vorliegenden Studie sind die Emissionen der privaten Abfallverbrennung. Da die private Abfallverbrennung unter anderem in Holzfeuerungen erfolgt und dazu Untersuchungen vorliegen, können aus den beschriebenen Resultaten einige Hinweise abgeleitet werden, die für die Konstruktion und den Betrieb von Holzfeuerungen in Zukunft untersucht oder beachtet werden sollten:

In Ergänzung zur Beobachtung von Lemieux, dass die Glimmphase für PCDD/F hauptverantwortlich ist, weist die Untersuchung von Launhardt darauf hin, dass auch in Holzfeuerungen während des **Auskühlens im Anlagenstillstand** eine verstärkte Bildung von PCDD/F auftritt. Da dies bei der Nadelholzverbrennung in erhöhtem Mass auftritt, wird noch ein **Brennstoffeinfluss** vermutet, indem Nadelholz als Folge des höheren Lignin- oder Harzgehalts höhere Dioxinbildung verursachen kann als Buchenholz [Launhardt et al. 1998]. Während für die Anfahrphase generell erhöhte Emissionen an organischen Schadstoffen auftreten – was aus zahlreichen früheren Untersuchungen bekannt ist (z.B. [Nussbaumer 1989]) und von Launhardt auch für PAK und PCDD/F bestätigt wird – muss somit im Ausbrand bzw. während des Auskühlens mit einem unterschiedlichen Verhalten von Kohlenwasserstoffen und PCDD/F gerechnet werden: Während Kohlenwasserstoffe als Zersetzungsprodukte beim Ausglimmen der Glut kaum mehr freigesetzt werden, ist aufgrund idealer Synthesebedingungen zur Dioxinbildung potenziell mit hohen PCDD/F-Konzentrationen zu rechnen. Die Annahme, dass der Ausbrand und damit zum Beispiel auch die zum Grillieren relevante Glimmphase aufgrund der geringen Kohlenwasserstoffgehalte nur eine geringe Schadstoffrelevanz aufweise, gilt deshalb höchstens für Brennstoffe und Verbrennungseinrichtungen, in denen die Anwesenheit von Chlor und Kupfer ausgeschlossen ist. Andernfalls sind der **Glimmbrand und das Auskühlen als kritische Phasen bezüglich Bildung von PCDD/F** zu betrachten.

Aus der Beobachtung der potenziell hohen Schadstoffbildung der Glimmphase und des Auskühlens sollten auch **Konsequenzen für die Auslegung und den Betrieb von Verbrennungsanlagen** abgeleitet werden, die heute nicht oder nur ungenügend beachtet werden. Für zukünftige Entwicklungen und Untersuchungen soll in diesem Zusammenhang auf zwei Aspekte hingewiesen werden, die – da es nicht die Fragestellung der vorliegenden Studie ist – nicht abschliessend behandelt werden:

- Zum einen ist – wie auch von [Launhardt et al. 1998] ausgeführt wird – zu beachten, dass die **Optimierung** von Feuerungsanlagen in Konstruktion und Betrieb meist ausschliesslich einen **vollständigen Gasausbrand** zum Ziel hat. Aus Praktikabilitätsgründen erfolgt die Kontrolle der Ausbrandqualität meist ausschliesslich durch Analyse der Abgaszusammensetzung. Die Messung von Kohlenmonoxid ist kontinuierlich möglich und vergleichsweise kostengünstig. Mit einem gewissen Zusatzaufwand gilt dies auch für Kohlenwasserstoffe. Demgegenüber ist eine standardmässige Bestimmung des Feststoffausbrands nur diskontinuierlich möglich. Sie erlaubt zudem keinen direkten Rückschluss auf einen momentanen Betriebszustand, da die Ablagerung von Asche über längere Zeit erfolgt und somit verschiedene Betriebsarten oder Brennstoffeigenschaften überlagert werden können. Aufgrund des Dioxinbildungspotenzials von unvollständig ausgebranntem Brennstoff beim Auskühlen im Feuerraum und von Aschen in hinteren Anlagekomponenten, sollte jedoch in Zukunft die Optimierung der Verbrennung nebst dem Gasausbrand auch

den **Ausbrand des Feststoffs und der Flugasche** umfassen. Obwohl zwischen diesen beiden Zielsetzungen kein Zielkonflikt besteht, wird durch einen vollständigen Gasausbrand nicht a priori ein vollständiger Feststoffausbrand gewährleistet. Als Basis für eine Optimierung ist dazu auch die Erfassung des Feststoffausbrands erforderlich. Zur Festlegung einer oder mehrerer geeigneter und möglichst praxisrelevanter Beurteilungsgrößen wären vorgängige Abklärungen erforderlich. In Frage kommen zum Beispiel der Kohlenstoffgehalt, der Gehalt an organischem Kohlenstoff oder der Glühverlust.

- Zum zweiten – und teilweise als Folge des ersten Punktes – ist davon auszugehen, dass die **Betriebsart** einen erheblichen Einfluss auf die Gesamtemission an PCDD/F bezogen auf die Nutzenergie haben kann. So muss aufgrund der geschilderten Erkenntnisse davon ausgegangen werden, dass ein **chargenweiser oder nicht stationärer Betrieb** zu wesentlich höheren PCDD/F-Emissionen als ein kontinuierlicher, stationärer Betrieb führen kann. Dies gilt für **handbeschickte Feuerungen** generell, wobei besonders lange Glimm- und Auskühlungsphasen zu vermeiden sind. Es gilt aber ebenso für **automatische Feuerungen im Ein-/Aus-Betrieb** und unter Umständen in noch verstärktem Mass für einen Betrieb mit **Glutbettunterhalt**, da dieser die Dioxinbildungsphase möglicherweise noch verlängern kann. Da dazu keine Messungen vorliegen, ist bis anhin allerdings kein gesicherter Vergleich verschiedener Betriebsarten möglich. Die Prüfung der genannten Vermutungen setzt deshalb weitergehende Untersuchungen voraus. Sofern PCDD/F als wesentlicher Umweltfaktor eingestuft und gleichzeitig biogene Brennstoffe gefördert werden, ist somit eine Gegenüberstellung der verschiedenen Betriebsarten notwendig, um in Zukunft Entscheidungsgrundlagen für einen ökologisch optimierten Einsatz zu haben. Da die Betriebsweise (z.B. Ein/Aus-Betrieb mit automatischer Zündung versus Glutbettunterhalt) und die Anlagenintegration (z.B. mit oder ohne Sommerbetrieb für Brauchwasser, Anlagen mit oder ohne Speicher, Wärmeerzeugung mit Ein- oder Mehrkesselanlagen) nicht nur die Schadstoffemissionen, sondern auch den Gesamtwirkungsgrad erheblich beeinflussen, und da dazu bis anhin ebenfalls keine zuverlässigen Daten vorliegen, müsste in einer solchen Untersuchung gleichzeitig die übergeordnete Frage der Energieeffizienz abgeklärt werden.

## 6 Literatur

- AfU AR: *Aschen als Qualitätskriterium kleiner Holzfeuerungen, Stichprobenkontrolle im Kanton Appenzell A. Rh.*, Amt für Umweltschutz Kanton Appenzell A.Rh., 2000
- Alawi, M.; Wichman, H.; Lorenz, W.; Bahadir, M.: Dioxins and Furans in the Jordanian Environment, Part 1: Preliminary Study on a Municipal Landfill Site with open Combustion nearby Amman-Jordan, *Chemosphere*, 32 (5), 1996, 907–912
- Altwicker, E.: Formation of PCDD/F in municipal solid waste incinerators: laboratory and modeling studies, *J. of Haz. Mat.*, 47, 1996, 137–161
- Andersson, P.; Marklund, S.: Emissions of organic compounds from biofuel combustion and influence of different control parameters using a laboratory scale incinerator, *Chemosphere*, 36 (6), 1998, 1429–1443
- Angerer, M.; Baumbach, G.; Straub, D.: Schadstoffemissionen gewerblicher und industrieller Holzfeuerungen, *10. Statuskolloquium des PEF*, 15.-17. Kernforschungszentrum Karlsruhe 1994, ISSN 0931-2749, 413–423
- AWEL: *Bericht Holzfeuerungskontrolle in der Gemeinde Bubikon*, Amf für Abfall, Wasser, Energie und Luft Zürich; Gemeinde Bubikon, ca. 2001 (undatiert)
- Baumbach, G.: *Luftreinhaltung*, Springer, 3. Auflage, Berlin 1993
- Baumbach, G.; Angerer, M.; Zuberbühler, U.; Hein, K.; Hagenmyier, H.; Vatter, J.: Ergebnisse von Dioxin-Feldmessungen an gewerblichen Holzfeuerungsanlagen in Baden-Württemberg, *Dioxine bei Feuerungen für Holz und andere Festbrennstoffe, WKI-Bericht 30*, Fraunhofer Arbeitsgruppe für Holzforschung, Braunschweig 1994, 71–90
- Blessing, R.; Frenkler, W.; Wissmann, G. 1991: Dioxin-Emissionen aus Feuerungsanlagen, *Brennstoff-Wärme-Kraft* 43/3 (1991), E43-48
- Boos, R.; Boubela, G.; Hübner, C.; Kuna, R.; Krenauer, A.; Maier, H.; Schmid, H.; Schmid, P.: *Dioxin-emissionen aus Haushaltsfeuerungen: PCDD/F-Emissionen aus mit Festbrennstoffen betriebenen Kleinf Feuerungsanlagen (kleiner 50 kW) der urbanen und ländlichen Haushalte*, Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie (BMVIT), Berichte aus Energie- und Umweltforschung 11/2000, Wien 2000
- Bröker, G.; Geueke, K.J.; Hiester, E.; Niesenhaus, H.: Emission polychlorierter Dibenzo-p-dioxine und -furane aus Hausbrand-Feuerungen, LIS-Bericht Nr. 103, Landesanstalt für Immissionsschutz Nordrhein-Westfalen, Essen 1992
- Brunner, W.; Pröll, M.: Der Wamsler Thermo Prozessor: Ein zukunftssicherer Weg zur schadstoffarmen Verbrennung, VDI-Berichte 922 (1991), 247-257
- Bührer, T.; Hofer, P.: *Emissionen von Dioxinen, Furanen und weiteren Schadstoffen beim Verbrennen von frischem Holz im Wald*, Bericht Nr. 158'000, Abteilung Luftfremdstoffe/Umwelttechnik, EMPA Dübendorf, 1995
- BUWAL 1995: *Emissionsfaktoren für stationäre Quellen*, Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft, Bern 1995
- BUWAL 1997: Dettwiler, J.; Karlaganis, G.; Studer, C.; Joss, S.; Stettler, A.; Chambaz, D.: *Dioxine und Furane – Standortbestimmung, Beurteilungsgrundlagen, Massnahmen*, Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft, Schriftenreihe Umwelt 290, Bern 1997
- BUWAL 1998: Chambaz, D.; Joss, S.: *Die saubere Kehrlichtverbrennung: Mythos oder Realität? TEIL 1*. Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft, Schriftenreihe Umwelt 299, Bern 1999
- BUWAL 1999: Koch, M.; Plinke, E.; Oertlin, M.: *Dioxine und Furane – Stoffflussanalyse*, Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft, Schriftenreihe Umwelt 312, Bern 1999
- EPA 1994: *Emission Characteristics of Burn Barrels*, Report prepared for U.S. Environmental Protection Agency Region 5 by Two Rivers Regional Council of Public Officials and Patrick Engineering Inc., Chicago, IL, June 1994

- EPA 2001: *Volume III: Chapter 16: Open Burning*, Revised Final Version prepared by Eastern Research Group for Emission Inventory Program (EIIP) and Control Division, U.S. Environmental Protection Agency, USA, 2001
- Fastenaekels, H.: *Dioxinmessungen an Holzfeuerungen, Messresultate aus den Jahren 2002 und 2003 an Feuerungsanlagen in Belgien*, persönliche Mitteilung von Resultaten der von Vyncke NV in Auftrag gegebenen Messungen von IWT (Instituut voor de aanmoediging van innovatie door wetenschap en technologie in Vlaanderen), Ref. 01002, 2002, und VITO (Vlaamse Instelling voor Technologisch Onderzoek), 2002/MIM/R/April 2002, Harelbeke, 24.9.03
- Fastenaekels, H.; Nussbaumer, Th.: Kombinierte Unterschub- und Einblasfeuerung mit Luft- und Brennstoffstufung zur emissionsarmen Verbrennung von Holzbrennstoffen, *21. Deutscher Flammentag*, 9./10. September 2003 in Cottbus (D), VDI-Springer Verlag, 2003
- Fiedler, H.: Existierende Dioxininventare weltweit und neue Methodik zur Erstellung von vergleichbaren und vollständigen Emissionsinventaren, *UWST-Z. Umwelch. Ökotox.* 13 (2) 2001, 88–94
- Fiedler, H.: Sources of PCDD/PCDF and Impact on the Environment, *Chemosphere* 32 (1) 1996, 55–64
- Fullerton, D.; Kinnaman, T.: Garbage, Recycling, and illicit Burning or Dumping, *Journal of Environmental Economics and Management*, 29 (1995), 78–91
- Good, J.; Nussbaumer, Th.; Jenni, A.; Bühler, R.: SNCR-Verfahren zur Stickoxidminderung bei einer Holzfeuerung. Bundesamt für Energiewirtschaft, 1994
- Gullet, B.; Sarofim, A.; Smith, K.; Procaccini, C.: The role of chlorine in dioxin formation, *Trans IChemE*, Vol 78, Part B, 2000, 47–52
- Hagenmaier, H.: PCDD und PCDF – Bestandesaufnahme und Handlungsbedarf. *VDI-Bericht Nr. 745*, VDI, Düsseldorf 1989
- Hagenmaier, H.P.; Brunner, H.; Haag, R.; Kraft, M. 1987: Copper-Catalyzed Dechlorination/Hydrogenation of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins, Polychlorinated Dibenzo-furans and Other Chlorinated Aromatic Compounds, *Environ. Sci. Technol.* 21 (1987), 1085-1088
- Hartmann, H.; Kaltschmitt, M. (Hrsg.): Biomasse als erneuerbarer Energieträger, Schriftenreihe Nachhaltig wachsende Rohstoffe Band 3, 2. Auflage, Landwirtschaftsverlag, Münster (D) 2002, ISBN 3-7843-3197-1
- Hasberg, W.: Drehrohrofen und Nachbrennkammer als chemischer Reaktor zur Rückstandsverbrennung, *WLB Wasser, Luft und Boden* 11-12 1989, Special 25 Jahre Drehrohrofen, 18-24
- Hasler, Ph.; Nussbaumer, Th.: Dioxin- und Furanemissionen bei Altholzfeuerungen, Bundesamt für Energiewirtschaft, EDMZ-Nr. 805. 174 d, 1994
- Hasler, Ph.; Nussbaumer, Th.: Optimierung von Gewebefiltern für Altholzfeuerungen zur Reduktion der Dioxinemissionen und des Reststoffanfalls, Bundesamt für Energiewirtschaft, 1995.
- Hasler, Ph.; Nussbaumer, Th.; Bühler, R.: *Dioxin- und Furanemissionen bei Altholzfeuerungen*, Bundesamt für Energiewirtschaft, Bern 1994
- Hasler, Ph.; Nussbaumer, Th.; Bühler, R.: *Dioxinemissionen von Holzfeuerungen*, Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft, Schriftenreihe Umwelt 208, Bern 1993
- Horch, K.; Schetter, G.; Fahlenkamp, H.: Dioxinminderung für Abfallverbrennungsanlagen, *Entsorgungspraxis* 5 (1991), 235-243
- Hutzinger, O.; Lenoir, D.; Horch, K.; Mützeneich, G.: *Verbrennungsversuche zur Minimierung der PCDD/F-Bildung an der Technikumsanlage der Deutschen Babcock Anlagen AG in Krefeld*, UBA-Bericht 140434-4, Berlin 1989
- Kaufmann, H.; Nussbaumer, Th.: Bildung und Eigenschaften von Chlorverbindungen bei der Verbrennung biogener Brennstoffe, *Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft*, 59 (1999) 7/8 267 – 272
- Kolb, T.; Dorn, I.; Christill, M.: Dioxinminderung durch katalytische Zerstörung. *Dioxine bei Feuerungen für Holz und andere Festbrennstoffe*, WKI-Bericht 30, Fraunhofer Arbeitsgruppe für Holzfor-schung, Braunschweig 1994, 121–132
- Launhardt, Th., Hartmann, H., Schmid, V., Link, H.: *Verbrennungsversuche mit naturbelassenen biogenen Festbrennstoffen in einer Kleinfeuerungsanlage – Emissionen und Aschequalität*, Bayerisches Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen(StMLU), Schriftenreihe StMLU, Materialien Band 156, München 2000

- Launhardt, Th., Hurm, R., Schmid, V., Link, H.: *Dioxin- und PAK-Konzentrationen in Abgas und Aschen von Stückholzfeuerungen*, Bayerisches Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen (StMLU), Schriftenreihe StMLU, Materialien Band 142, München 1998
- Launhardt, Th.: *Umweltrelevante Einflüsse bei der thermischen Nutzung fester Biomasse in Kleinanlagen*, Dissertation TU München, Forschungsbericht Agrartechnik VDI-MEG 397, München 2002
- Launhardt, Th.: *Verteilung der PCDD/F auf Probenahmefilter und in Lösung*, unveröffentlichte Werte an ausgewählten Einzeluntersuchungen im Rahmen der Studie [Launhardt et al. 1998], mündliche Mitteilung, April 2003
- Lavric, E.: *Formation of Dioxins in Small Scale Biomass Combustors*, Freie Universität Brüssel, Brüssel 2001. Zusammenfassung der Studie: Lavric, E.; Konnov, A.; De Ruyck, J.: Indicator Parameters for Dioxins in Incineration – A Survey, submitted to Environmental Science & Technology
- Lemieux, P.: *Evaluation of Emissions from the Open Burning of Household Waste in Barrels, Volume 1, Technical Report*, United States Environmental Protection Agency, EPA-600/R-97-134a, Research Triangle Park, North Carolina, 1997
- Lemieux, P.; Gullet, K.; Lutes, C.; Winterwood, C.; Winters, D.: Variables Affecting Emissions of PCDD/Fs from Uncontrolled Combustion of Household Waste in Barrels, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, vol. 53, 2003, ISSN 1047-3289 (preprint, Seitenzahlen noch nicht bekannt)
- Lenoir, D.; Fiedler, H.: Bildungswege für chlorierte Dibenzo-p-dioxine und -furane bei der Abfallverbrennung, *UWSFF*, 4 (3), 1992, 157–163
- Lenoir, D.; Fiedler, H.: Bildungswege für chlorierte Dibenzo-p-dioxine und -furane bei der Abfallverbrennung, *UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox.* 4 (3), 1992, 157–163
- Lenoir, D.; Kaune, A.; Hutzinger, O.; Mützenich, G.; Horch, K.: Influence of Operating Parameters and Fuel Type on PCDD/F Emissions from a Fluidized Bed Incinerator, *Chemosphere* 23/8-10 (1991), 1491-1500
- Lighthall, D.; Kopecky, S.: Confronting the Problem of Backyard Burning: The Case for a National Ban, *Society & Natural Resources*, 13 (2000), 157–167
- Matsuzawa, Y.; Tanak, M.; Watanaba, I.; Kawakami, I.; Horii, Y.; Hirakoa, M.: Governmental Research for Controlling Dioxin Emitted in MSWTreatment, *Organohalogen Com.*, 11, 1993, 17–22
- Mohn, J.: *Emissionen und Stoffflüsse von (Rest-)Holzfeuerungen*, Bericht Nr. 880'002/1, Abteilung Luftfremdstoffe Umwelttechnik, EMPA Dübendorf, 2000
- Morf, Ph.; Hasler, Ph.; Nussbaumer, Th.: Mechanisms and kinetics of homogeneous secondary reactions of tar from continuous pyrolysis of wood chips, *Fuel*, (81) 2002, 843–853
- Noger, D.: *Beurteilung der Holzbrennstoff-Qualität gemäss LRV mittels Schnelltest von Holzaschen*, EMPA-Bericht Nr. 251, St. Gallen 2001
- Nussbaumer, Th., Hasler, P.: Dioxin emissions in biomass combustion. *Developments in Thermochemical Biomass Conversion*, Blackie Academic, Chapman & Hall, London 1997, ISBN 0-7514-0350-4, 1492–1506
- Nussbaumer, Th.: Dioxinmissionen von Holzfeuerungen, *Heizung Klima* 3 1994 (a), 83–87
- Nussbaumer, Th.: Ergebnisse von Dioxinmessungen an Holzfeuerungen in der Schweiz. *Dioxine bei Feuerungen für Holz und andere Festbrennstoffe*, WKI-Bericht 30, Fraunhofer Arbeitsgruppe für Holzforschung, Braunschweig 1994 (b), 49–70
- Nussbaumer, Th.: *Schadstoffbildung bei der Verbrennung von Holz*, Diss ETH 8838, Zürich 1989
- Nussbaumer, Th.; Bühler, R.; Jenni, A.: *Abgasentstickung bei Holzfeuerungen durch selektive katalytische und selektive nicht-katalytische Reduktion SCR und SNCR*, Bundesamt für Energiewirtschaft, Bern, 1993
- Nussbaumer, Th.; Hasler, P.: Bildung und Eigenschaften von Aerosolen aus Holzfeuerungen, *Holz als Roh- und Werkstoff* 57, 1999, 13–22
- Oehme, M.; Mano, S.; Mikalesen, A.: Formation and presence of polyhalogenated and polycyclic compounds in the emission of small and large scale municipal waste incinerators, *Chemosphere* 16, 1987, 1221
- Oser, M.; Nussbaumer, Th., Schweizer, B.; Mohr, M.; Figi, R.: Influences on aerosol formation in an automatic wood furnace. *Aerosols from Biomass Combustion*, International Seminar, Verenum, Zurich 2001, ISBN 3-908705-00-2, 59–64

- Oser, M.; Nussbaumer, Th.; Müller, P.; Mohr, M.; Figi, R.: Aerosolbildung bei der Holzverbrennung und Beeinflussung der Staubemissionen durch gestufte Verbrennung, *7. Holzenergie-Symposium*, 18. Oktober 2002, Zürich, ISBN 3-908705-01-0, 35–52
- Pfeiffer, F.; Struschka, M.; Baumbach, G.; Hagenmaier, H.; Hein K.: PCDD/PCDF emissions from small firing systems in households, *Chemosphere* 40, 225–232, 2000
- Reimann, P. O.: Bilanzierung von Schwermetallen, anorganischen Schadstoffen und Dioxinen/Furanen bei der Restabfallverbrennung sowie deren Verteilung auf Schlacke, Rauchgas und Rückstände, in *Zukunftsweisende Rauchgasreinigungs-techniken*, VDI-Seminar am 2./3. April 1992, Düsseldorf
- Schmoekel, G.; Streit, A.: Emissionen organischer Stoffe bei der Holzfeuerung, Feuerungsanlagen für Biomasse, *Fachtagung am 13.11.1997 in Wackersdorf*, Bayerisches Landesamt für Umweltschutz 1997, 113–129
- Stettler, A.; Grünenfelder, Th.: Schlagabraum nicht verbrennen, *Wald und Holz*, 2/96, 8–10
- Stieglitz, L. et al.: Investigation of Chloride Transfer and Oxidation as Processes in the De-novo-Synthesis of PCDD/PCDF on Fly Ash. *Dioxin 94*, H. Fiedler et al. (Ed.), Kyoto 1994, 391–396, *Organohalogen Compounds* 20
- Stieglitz, L.; Vogg, H.; Zwick, G.; Beck, J.; Bautz, H.: On the Formation of Organohalogen Compounds From Particulate Carbon On Fly Ash, *Chemosphere*, 23/8 (1991), 1255–1264
- Stieglitz, L.; Zwick, G.; Beck, J.; Roth, W.; Vogg, H.: On the De-Novo Synthesis on Fly Ash of Municipal Waste Incinerators, *Chemosphere* 18, No. 1-6, 1219-1226 (1989)
- Strecker, M.: Ergebnisse von Dioxinmessungen an Holzfeuerungen in Niedersachsen. *Dioxine bei Feuerungen für Holz und andere Festbrennstoffe*, *WKI-Bericht 30*, Fraunhofer Arbeitsgruppe für Holzforschung, Braunschweig 1994, 91–100
- Strecker, M.; Marutzky, R.: *Untersuchung von Holz und Holzwerkstoffen auf Holzschutzmittel und deren Emissionen bei der Verbrennung*, Forschungsbericht 76-10403518, Wilhelm-Klauditz-Institut, Fraunhofer-Arbeitsgruppe für Holzforschung, Braunschweig, März 1993 und Januar 1994
- Strecker, M.; Marutzky, R.; Pieper, A.; Bahadir, M.: *Verminderung der Emissionen von Stickstoffoxiden (NOx) und polychlorierten Dibenzo-p-dioxinen und Dibenzofuranen (PCDD/PCDF) bei der energetischen Verwertung von Holzabfällen in einer Unterschubfeuerung durch konstruktive und betriebliche Massnahmen*, Deutsche Bundesstiftung Umwelt, Aktenzeichen 08206, Wilhelm-Klauditz-Institut, Braunschweig, 2001
- Strömborg, B.: Carbon dioxide – A Precursor for Dioxins? *Organohalogen Compounds*, 3, 1990, 179
- Vehlow, J.: Auftreten von Dioxinen bei der Holzverbrennung und Möglichkeiten der Minimierung, *Verwertung, Vermeidung und Entsorgung von Rest- und Abfallstoffen in der Forst- und Holzwirtschaft*, *WKI-Bericht Nr. 22*, Wilhelm-Klauditz-Institut, Braunschweig 1990, 191–212
- Vogg, H.: Möglichkeiten der Dioxinminderung bei Feststoff-Feuerungen. *Dioxine bei Feuerungen für Holz und andere Festbrennstoffe*, *WKI-Bericht 30*, Fraunhofer Arbeitsgruppe für Holzforschung, Braunschweig 1994, 121–132
- Vogg, H.; Metzger, M.; Stieglitz, L. 1987: Recent Findings on the Formation and Decomposition of PCDD/PCDF in Municipal Solid Waste Incineration, *Waste Management and Research* 5 (1987), 285-294
- Wilken, M.; Kolenda, J.; Gass, H.: Ermittlung und Verminderung der Emissionen von halogenierten Dioxinen und Furanen aus thermischen Prozessen - Holzfeuerungsanlagen. Umwelt-undesamt Berlin, UBA-FB 10403365/06, 1993.
- WLSSD 1992: *Burn Barrel Dioxin Test*; Western Lake Superior Sanitary District, Duluth, MN, August 1992
- Wurst, F.; Pey, Th.; Boos, R.; Scheidl, K.: Untersuchungen zur PCDD/F-Emission bei der Holzverbrennung, *Organohalogen Compounds* 7 (1991), 197-199
- Zennegg, M.: *PCDD/F-Analysen in 10 Russproben von Holzfeuerungen unter 70 kW im Jahr 1998*. Persönliche Mitteilung von bis anhin unveröffentlichter Analysen der EMPA Dübendorf, 2003